Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

На правах рукопису

Онищук Ольга Олександрівна

УДК 622.692.4.076:
620.197(043)
О-58

ОЦІНКА ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРІАЛІВ НАФТОГАЗОПРОВОДІВ ПРИ ВНУТРІШНЬОТРУБНІЙ КОРОЗІЇ

Спеціальність 05.15.13 – Нафтогазопроводи, бази та сховища

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук.

Науковий керівник:
Петрина Юрій Дмитрович
доктор техн. наук, професор

Івано-Франківськ – 2004

ЗМІСТ

ВСТУП.....5
РОЗДІЛ 1. Аналіз корозійно-механічних пошкоджень нафтогазопроводів.....12
1.1.Загальні проблеми корозійно-механічних пошкоджень магістральних трубопроводів.....12
1.2.Аналіз корозійно-механічних пошкоджень внутрішньої поверхні нафтогазопроводів.....15
1.2.1.Умови корозійно-механічних пошкоджень нафтопроводів.....16
1.2.2. Характеристика корозійно-механічних пошкоджень у газопроводі.....24
1.3.Матеріали трубопроводів.....28
1.4.Проблема забезпечення високої експлуатаційної надійності МТ.....30.
1.5.Застосування лінійної механіки руйнування для оцінки ресурсу МТ.....33
1.6.Вплив робочих середовищ на працездатність МТ.....39
1.7.Вибір напрямків досліджень.....42
РОЗДІЛ 2. Матеріали і методика досліджень.....45
2.1. Вибір матеріалів досліджень.....45
2.2. Методика та обладнання корозійних випробувань..... .46
2.3.Установка та методика мікроелектрохімічних досліджень металів при різних видах навантажень..... .48
2.4.Динамічні випробування.....55
2.5.Випробування на статичний розтяг.....56
2.6.Випробування на циклічну тріщиностійкість.....57
2.7.Методика оцінки ефекту закриття втомної тріщини.....59
2.8. Методика визначення в'язкості руйнування K_{1C}.....61

2.9.Методика наводнювання зразків.....64
2.10.Мікроструктурні дослідження.....66
РОЗДІЛ 3. Вплив експлуатаційних чинників на корозійну тривкість трубної сталі 17Г1С..... .67
3.1.Вплив параметрів перекачування та концентрації H_2S сірководневих газів на корозійну тривкість трубної сталі.....67
3.1.1. Встановлення залежностей проникності сталі 17Г1С від температури.....68
3.1.2.Залежність проникності сталі 17Г1С від тиску.....69
3.1.3. Вплив концентрації водню в газі на корозійну проникність трубної сталі.....71
3.2.Вплив низькомолекулярних карбонових кислот на вуглекислу корозію трубних сталей.....73
3.2.1. Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від концентрації агресивних компонентів конденсованих вод, температури та тиску.....74
3.2.2. Встановлення залежності між агресивними компонентами карбонових кислот і швидкістю корозії сталі 17Г1С.....80
3.3.Оцінка експлуатаційного окрихчення трубної сталі.....82
3.4 Висновки.....86
РОЗДІЛ 4. Мікроелектрохімічна неоднорідність зварних з'єднань трубопроводів при різних видах термічної обробки.....89
4.1. Вибір режимів зварювання, термічної обробки та сірководневого електроліту.....91
4.2.Вивчення розподілу різниці електродних потенціалів і мікротвердості у зварному шві при різних видах термічної обробки.....92

4.3.Мікроелектрохімічні дослідження зон термічно оброблених зварних з'єднань.....95
4.4.Вплив агресивних середовищ і механічних навантажень на електрохімічну неоднорідність зварних з'єднань.....96
4.4.1.Вплив розтягу та циклічного згину на різницю електродних потенціалів термічно оброблених зварних з'єднань.....97
4.4.2.Вплив термічної обробки зварних з'єднань на опірність сульфідному розтріскуванню.....99
4.4.3.Вплив термічної обробки зварних з'єднань на втомну міцність.....100
4.5. Висновки.....102
РОЗДІЛ 5. Оцінка тріщиностійкості магістральних трубопроводів.....104
5.1. Вплив температури випробувань на величину в'язкості руйнування трубної сталі 17Г1С.....105
5.2. Вплив структурних і механічних факторів на характер крихко-в'язкого переходу сталі 17Г1С.....106
5.3. Встановлення кореляційного зв'язку між параметрами K_{1C} та іншими показниками механічних властивостей сталі 17Г1С.....115
5.4. Вплив наводнювання та попереднього пластичного деформування на тріщиностійкість трубопроводів.....118
5.4.1 Короткочасна тріщиностійкість.....119
5.4.2. Циклічна тріщиностійкість.....120
5.5. Висновки.....124
ВИСНОВКИ.....127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....130
Додаток.....146

ВСТУП

Більшість магістральних трубопроводів (МТ) України експлуатують від 20 до 50 років і чимало з них відпрацювали амортизаційний термін.

Щоб надійно оцінити працездатність трубопроводів необхідний комплексний підхід, однією з важливих складових якого є визначення напруженого стану труби, зокрема, в місцях із дефектами та в зварних з'єднаннях. Наявність дефектів у процесі експлуатації може призвести до передчасного руйнування трубопроводу. Однією з причин виникнення їх у металі труб і зварних з'єднаннях є корозія. Як показує практика, термін експлуатації трубопроводів в значній мірі визначається корозійною тривкістю і тріщиностійкістю трубних сталей і їхніх зварних з'єднань. Тому ці питання були предметом досліджень багатьох відомих вчених. Вагомий внесок в цю галузь знань внесли О.Б. Айбіндер, О.Є Андрейків, В.Л.Березін, Б.С. Білобран, П.П. Бородавкін, В.Я. Грудз, І.І. Капцов, В.І. Кир'ян, А.Я. Красовський, А.О. Кичма, Є.І. Крижанівський, Л.М. Лобанов, А.Я. Недосєка, Г.М. Никифорчин, І.В. Ориняк, В.А.Осадчук, Й.В.Перун, С.Г.Поляков, В.Ю.Чернов, Л.С.Шлапак та ін.

Проте й зараз в місцях із дефектами та в зварних з'єднаннях сумарна доля усіх відмов МТ складає до 80%. Це пов'язано, в першу чергу, з відсутністю належного контролю за дефектністю МТ і недостатніми знаннями закономірностей росту тріщин в них.

Тому при оцінці конструктивної міцності трубопроводів все ширше використовують методи механіки руйнування, які дозволяють отримувати кількісні рішення на основі концепції про крихке (точніше, квазікрихке) руйнування твердих тіл в результаті спонтанного або поступового субкритичного розвитку в них дефектів, що викликають утворення тріщин. Таким чином, параметри тріщиностійкості можна використовувати як нові важливі механічні характеристики матеріалів МТ.

Особливого значення набуває поширення підходів механіки руйнування на випадки розвитку тріщин при дії різних активних, в тому числі, корозійних робочих середовищ, що є дуже актуальним для трубопроводів. Адже наявність в продукції нафтових, газових і газоконденсатних родовищ домішок сірководню чи вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот в умовах високих температур і тисків зумовлює інтенсивну внутрішню корозію трубопроводів і обладнання. Така корозія небезпечна тим, що, окрім високої інтенсивності корозійного руйнування металу, ступінь її впливу можна виявити тільки на основі методів внутрішньотрубного діагностування, які є дуже дорогими у порівнянні з іншими і тому використовуються періодично через значні проміжки часу експлуатації трубопроводу.

В представленій роботі на основі узагальнень літературних даних, теоретичних і експериментальних досліджень автором розвинутий науково-обґрунтований напрям, оснований на концепції оцінки характеристик матеріалів нафтогазопроводів при внутрішньотрубній корозії.

Актуальність теми. Технічна діагностика відповідальних конструкцій, що експлуатуються в умовах сумісної дії силових навантажень та корозійно-агресивних середовищ є актуальною науково-технічною проблемою, зокрема для визначення ресурсу об'єктів тривалої експлуатації. Трубопроводи, що застосовуються для видобутку і транспортування нафти і газу, постійно контактують з корозійно-агресивними продуктами, які зумовлюють інтенсивну внутрішню корозію, а їхнє руйнування супроводжується великими матеріальними збитками і важкими екологічними наслідками.

Численними дослідженнями доведено, що процеси руйнування конструкцій під впливом сумісної дії механічних навантажень і корозійних робочих середовищ обумовлені рядом фізико-хімічних локалізованих процесів утворення та розвитку в матеріалі тріщиноподібних дефектів. При цьому, поряд із місцями підвищеної концентрації напружень (отвори, вирізки, щілини та інші технологічні та конструктивні концентратори напружень), ці

процеси часто виникають і на гладких деформованих поверхнях, що зумовлено гетерогенністю їх фізико-хімічного стану. Це підтверджено, зокрема, останніми статистичними даними, а саме: майже 80% усіх відмов нафтогазопроводів зумовлено первинними корозійно-механічними пошкодженнями та утворенням і подальшим розвитком поверхневих тріщиноподібних дефектів в місцях корозійних каверн і зварних з'єднань.

Таким чином, виникає гостра потреба в розробці ефективних методів оцінки цих явищ і адекватних розрахункових схем для інженерної практики. На сьогодні такі методи розвинуті в літературі недостатньо, особливо в плані врахування специфіки взаємодії робочого середовища з приповерхневими деформованими шарами матеріалу. У зв'язку з цим, визначення характеристик і критеріїв оцінки технічного стану нафтогазопроводів і взаємозв'язку з параметрами фізико-механічного стану їх матеріалу та механізмами дії робочого середовища є актуальною науковою та прикладною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась в рамках Національної програми „Нафта і газ України до 2010 року", регіональної програми „Визначення залишкового ресурсу конструкцій, споруд і машин тривалої експлуатації та розробка заходів щодо підвищення терміну їх безаварійної роботи на 2001-2005 р.р." і теми №326/02 УМГ „Прикарпаттрансгаз" 2002-2004р.р. „Контроль працездатності підземного газосховища та магістральних газопроводів в складних гірських умовах".

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення надійності нафтогазопроводів на основі розробки та вдосконалення методів оцінки характеристик матеріалів трубопроводів при внутрішньотрубних корозійно-механічних пошкодженнях.

Ця мета досягається шляхом розв'язання таких задач.

1. Визначити залежності швидкості корозії трубної сталі від дії сірководневого середовища, а також низькомолекулярних карбонових

кислот індивідуально та спільно з вуглекислотою при різних експлуатаційних умовах.

2. Встановити і обґрунтувати базові параметри досліджуваних процесів, зокрема характеристичні значення концентрації сірководню та карбонових кислот, з досягненням яких відбувається суттєве зростання швидкості корозії поверхні труб для даних систем „матеріал-середовище".
3. Дослідити визначальні причини корозійних пошкоджень внутрішньої поверхні трубопроводів і міри окрихчення сталі в середовищах, що містять агресивні компоненти.
4. Вивчити залежність електрохімічної гетерогенності зварних з'єднань трубопроводів від їх термічної обробки.
5. Вибрати раціональні режими термічної обробки зварних з'єднань з урахуванням їх корозійно-механічних властивостей.
6. Розробити методику оцінки тріщиностійкості трубопроводів за критичними коефіцієнтами інтенсивності напружень K_{1C} шляхом інших механічних випробувань.
7. Оцінити сумарний вплив перевантажень магістральних нафтогазопроводів і наводнювання на опір поширенню тріщин трубної сталі 17Г1С.

Об'єкт дослідження: процес внутрішньотрубної корозії нафтогазопроводів.

Предмет дослідження: вплив експлуатаційних чинників на інтенсивність корозії та розробка і вдосконалення методів оцінки характеристик матеріалів трубопроводів при їх корозійно-механічних пошкодженнях.

Методи дослідження. Постановка задач обумовила широке застосування експериментальних досліджень з використанням сучасних методів і засобів для механічних, електрохімічних випробувань і електронно-фрактографічних досліджень з дотриманням стандартних методик. Оцінка

тріщиностійкості трубної сталі 17Г1С базується на основних положеннях лінійної механіки руйнування. При розробці методики визначення величини K_{1C} за результатами випробувань на розтяг використовували методи аналітичної геометрії. Експериментальні дослідження проводились з використанням математичної статистики та планування експерименту. Основні висновки роботи узгоджуються з відомими даними теоретичних і експериментальних досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів. Вивчені природа і механізм корозії трубної сталі 17Г1С під впливом сірководню, а також вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот у широкому діапазоні зміни температур, тисків і концентрації агресивних компонентів, що дозволило по-новому оцінити вплив останніх на її кінетику.

Вперше отримані статистичні моделі, які дозволяють чисельно визначити міру дії парціального тиску вуглекислого газу та концентрації карбонових кислот на корозійну проникність трубопроводів.

Введено та обґрунтовано новий параметр – характеристичне значення концентрації агресивних компонентів C^S, з досягненням якого різко зростає швидкість корозії сталі 17Г1С.

Дістали подальший розвиток знання про вплив сірководню на корозійно-механічні властивості зварних з'єднань трубопроводів з урахуванням їх термообробки.

Вперше запропонований кореляційний зв'язок параметра K_{1C} з границями міцності σ_B та течіння σ_T трубної сталі 17Г1С.

Вперше встановлений суттєвий спад тріщиностійкості трубної сталі 17Г1С внаслідок сумарної дії перевантажень трубопроводів і наводнювання.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розробці інженерної оцінки швидкості корозійного руйнування нафтогазопроводів, що враховує як механічні, так і фізико-хімічні параметри взаємодії деформованого металу з робочим середовищем. Запропоновані статистичні

моделі дозволяють з достатньою для інженерної практики точністю ±5% чисельно визначати міру дії парціального тиску вуглекислого газу та концентрації карбонових кислот на корозійну проникність трубної сталі для відповідних температурних умов. Показана доцільність при діагностуванні трубопроводів враховувати їх окрихчення, яке є наслідком експлуатаційного старіння (деградації) сталі.

Для зварних з'єднань трубопроводів, які працюють у сірководневому середовищі, запропоновані оптимальні режими термообробки з метою одержання найвищих показників корозійно-механічної міцності.

Розроблена і запропонована для інженерної практики методика визначення величини K_{1C} за результатами випробувань на розтяг.

Показана доцільність застосування кінетичних діаграм втомного руйнування для оцінки експлуатаційного окрихчення трубних сталей, пов'язаного з підростанням тріщини та впливом робочого середовища.

Результати роботи були використані в УМГ „Прикарпаттрансгаз" для експертного аналізу причин експлуатаційного руйнування трубопроводів з метою встановлення механізму корозійно-механічних пошкоджень і вироблення рекомендацій щодо їх профілактики.

Особистий внесок здобувача. Основні результати та положення, які становлять суть дисертації, отримані автором самостійно. Зокрема, вивчений вплив сірководню, а також вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот в широкому діапазоні зміни температур, тисків і концентрації агресивних компонентів на характер корозії трубної сталі 17Г1С [22, 105, 115]; запропоновані раціональні режими термообробки зварних з'єднань трубопроводів і вивчені їх корозійно-механічні властивості [21, 72]; досліджена статична [20, 69, 70, 73, 115] та циклічна [20, 73, 115] тріщиностійкість сталі 17Г1С а також вплив на неї робочих середовищ [20, 73, 115,]; на основі вивчення характеру крихко-в'язкого переходу сталі 17Г1С запропонована методика визначення величини K_{1C} за результатами

випробувань на розтяг [69]; сформульовані основні причини низької втомної міцності трубопроводів [20, 21, 115].

Постановка задач, аналіз і трактування результатів проведено спільно з науковим керівником. Автор брав безпосередню участь у впровадженні розробок у виробництво.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу національного технічного університету нафти і газу (Івано-Франківськ, ІФНТУНГ, 1999-2003р.р.); шостому міжнародному симпозіумі українських інженерів-механіків (м.Львів, 2003р.); другій всеукраїнській науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів „Зварювання та суміжні технології" (м. Київ, 2003р.); міжнародній конференції Карпатського регіону (м. Бая-Маре, Румунія, 2003р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 9 наукових праць, з них 7 статей – у фахових виданнях України, дві – матеріали конференцій (одна з них – у Румунії).

Структура і обсяг дисертації.

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел, який містить 143 найменування, і 1 додатка. Текстова частина викладена на 129 сторінках комп'ютерного набору і містить 33 рисунки і 7 таблиць.

РОЗДІЛ 1

Аналіз корозійно-механічних пошкоджень нафтогазопроводів

Успішне освоєння нових нафтових, газових і газоконденсатних родовищ у значній мірі визначається підвищенням довговічності обладнання. Його руйнування від корозії приносить величезну економічну шкоду. Проблема боротьби з корозією досягнула особливої гостроти у зв'язку з великим об'ємом металовкладень у будівництво нафтогазопроводів. Продовження строку служби стального обладнання трубопроводів є однією з найактуальніших проблем нафтогазової промисловості, а їхнє руйнування супроводжується великими матеріальними збитками і важкими екологічними наслідками.

1.1. Загальні проблеми корозійно-механічних пошкоджень магістральних трубопроводів

У 1965 р. у США сталася велика аварія газопроводу в результаті розтріскування металу труби під відшарованою ізоляцією (стрес-корозія). Після цієї аварії в США були проведені гідравлічні перевипробування підвищеним тиском багатьох давно експлуатованих газопроводів у 15 східних штатах за спеціальною програмою Федеральної енергетичної комісії [53]. В результаті були зроблені висновки, що карбонатно-бікарбонатне розтріскування металу труб відбувається в основному на виході з компресорних станцій при підвищеній температурі стінки труби (90% випадків). Розтріскування проходить головним чином у нижній частині труби.

Аналіз впливу діаметра труб, марки сталі, віку труби не дав певних результатів, оскільки роль цих факторів залежала від кон'юнктури та об'ємів будівельно-монтажних робіт у різні роки.

Починаючи з 1986 року аналогічну роботу вимушені були провести в Канаді на трансканадському газопроводі розміром 914х9,1 мм зі сталі Х65, що мав довжину 11 тис. кілометрів і 51 компресорну станцію (побудований в 1972-1973р.р.)

На цьому газопроводі у 1986 році пройшли три стрес-корозійні ураження: одне – під бітумним ізоляційним покриттям і два – під плівковим поблизу поздовжнього шва.

При гідравлічних перевипробуваннях окремих ділянок під тиском, що забезпечував напруження в 110% від нормативної границі течіння, були знайдені ще 16 пошкоджень, в тому числі 9 стрес-корозійних.

Після цього прошурфували 450 місць, приблизно з однаковими ґрунтовими умовами навколишнього середовища.

Найчастіше дефекти були під плівковою ізоляцією (173 – під плівковою і 27 – під бітумною ізоляцією). В деяких випадках глибина тріщини була більше 10% товщини стінки (таких випадків було 22, всі під плівковою ізоляцією).

Дослідження електроліту під покриттям показало, що в усіх випадках pH не перевищував 7,5. Були присутні карбонати, бікарбонати та інші вільні іони.

Ці дані відрізнялися від даних США, де зафіксовані більш високі pH.

Виявлені два види анаеробних бактерій: сульфатовідновлювальні та кислотовиділяючі. В результаті діяльності таких бактерій могли утворюватися сірководень, вуглекислота і органічні кислоти.

Дещо пізніше увагу до карбонатного розтріскування було привернуто в колишньому СРСР і країнах СНД у зв'язку з ростом кількості аварійних руйнувань із зовнішньої поверхні МТ з катодним захистом [1, 2, 4, 8, 14, 17, 18, 29, 39, 44, 49, 50, 74, 89–91, 98–100, 112, 113, 116, 117, 118, 120, 122, 123, 128, 131, 137]. Цей вид розтріскування (т.з. стрес-корозія) вперше в СНД був ідентифікований на газопроводах, в пустельних і напівпустельних районах

Середньої Азії та Казахстану, а в 90-і роки – в північній частині Росії [1, 18, 29, 48, 89, 100]. Останніми роками найбільше число стрес-корозійних аварій зареєстровано в районі Краснотурінська в коридорі шестиниткового газопроводу, змонтованого з труб діаметром 1420 мм категорії міцності Х-70.

На ділянці газопроводу довжиною 25 км сталося більше 15 аварій з вибухом і загоранням газу. В результаті аварій утворились котловани довжиною до 100 м, шириною до 30 м і глибиною до 10 м із зоною термічного ураження радіусом 500...750 м; розлітання осколків при цьому досягало 200...250 м.

Аналіз умов виникнення відмов на газопроводах показав, що карбонатному корозійному розтріскуванню піддаються труби вітчизняного та імпортного виробництва з гумово-бітумною та плівковою ізоляцією (хоча зафіксовані руйнування труб і без покрить), які прокладені в суглинках, глинах, карбонатних, скельних породах і пісках [1, 18, 29, 89, 91, 98]. Тільки у рідкісних випадках простежувався зв'язок пошкоджень трубопроводів через карбонатне розтріскування в ґрунтових умовах [18].

Нагромаджений на початок XXI сторіччя експлуатаційний досвід і наукові дослідження у цій галузі [9, 34, 36, 45, 52, 53, 57, 58, 75, 76, 121, 131, 132, 134, 138, 140, 141] дали можливість визначити основні фактори, що стимулюють корозійне розтріскування під напруженням (КРН) труб:

1) вміст у ґрунті карбонат-, бікарбонат-іонів, хлоридів, бактерій, води;

2) відшарування, зморщування, здуття гумово-бітумної та плівкової ізоляції;

3) кільцеві напруження, що досягають 0,6...0,75 границі течіння, а також циклічні напруження;

4) хімічна і структурна неоднорідність трубних зварних з'єднань;

5) неметалічні включення гострої форми (в основному, сульфіди та оксиди марганцю);

6) критичний діапазон електрохімічних потенціалів;

7) підвищення температури до ~ 350К, яке призводить до найбільшого числа аварій на газопроводах.

Незважаючи на суттєве зниження числа аварій в останні роки через корозійні ураження МТ, доля їх у загальному неблагополуччі, як і раніше, велика. У 1981-1985 р.р. з вини корозії було 38,9% від усіх аварій на газо- і нафтопроводах, у 1986-1990 р.р цей відсоток знизився до 28,9% а у 1991р. склав 26,4%. Але що означають ці відсотки? Тільки у 1991 році на МТ колишнього СРСР було 11 руйнувань через корозію. Тому, незважаючи на зниження корозійних відмов, про благополучність не може бути і мови. Про це свідчать обстеження стану комплексного захисту від корозії 6738 км газопроводів, виконаних у 1991 році ВНДПІтрансгазом, Південь-НДІгіпрогазом і ВНДІгазом. Тому дослідження в цій області необхідно продовжити.

1.2. Аналіз корозійно-механічних пошкоджень внутрішньої поверхні нафтогазопроводів

Система збору та транспорту нафти і газу включає викидні трубопроводи, групові установки, товарні резервуари, промислові трубопроводи та ін. Як відомо, МТ вважають найбільш економічним видом транспортування нафти і газу.

На МТ загалом переважає корозія зовнішньої поверхні, основні причини якої викладені у попередньому підрозділі.

Корозія внутрішньої поверхні більш характерна для трубопроводів, що транспортують неочищений продукт, який містить багато домішок. Неоднорідність (гетерогенність) середовища є однією із основних причин корозії металу.

1.2.1. Умови корозійно-механічних пошкоджень нафтопроводів.

Нафта – складна багатокомпонентна система (часто колоїдна), що містить у переважній більшості вуглеводні метанового ряду, нафтени, асфальтени, гетероцикли та ін. Особливе місце займають сполуки з поверхневою активністю, так звані ПАР. За елементним складом нафта містить C, H, O, S, N, метали, в т.ч. і важкі. Ці елементи утворюють такі класи сполук, що в тому чи іншому якісному та кількісному співвідношенні входять до складу нафти [104].

1. Сірковмісні: елементарна сірка, сірководень, сірчисті сполуки з невисокою молекулярною масою.

2. Азотовмісні органічні: основні (третинні сполуки піридину, хіноліну, акридину, первинні ароматичні аміни); нейтральні (піррол, індол, карбазол, порфоріни, нітрили, аміди кислот). Слід відзначити, що ряд цих сполук можуть мати інгібуючі та бактерицидні властивості.

3. Кисневмісні: переважно невуглеводневі сполуки, зокрема нафтенові кислоти (карбонові). Вміст органічних кислот у нафті становить 0,03...1,7%. Це переважно монокарбонові нафтенові (циклічні) кислоти. Полінафтенові і аліфатичні кислоти присутні в нафті в незначних кількостях.

Крім кислот у нафті можуть знаходитись і лужні солі нафтенових кислот, які є сильними емульгаторами і піноутворювачами.

4. Смолисто-асфальтенові речовини: нафтові смоли - суміш кисневмісних сполук нафти, що можуть містити сірку та азот. Вони можуть бути в нафті, як у вигляді розчинів, так і колоїдних систем. В деяких випадках спостерігається їх виділення у вигляді окремої фази. Особливе місце займають асфальтени, які в колоїдній системі є дисперсною фазою і діють як стабілізатори емульсій та можуть перерозподіляти компоненти гетерогенних фаз: H_2O, парафіну, газу, твердих частинок.

Довший час вважалося, що руйнування металів у нафтопродуктах (бензин, гас та ін.) не пов'язане з електрохімічною корозією. Але в роботі [94]

було показано, що корозія металу у вуглеводнях зумовлена, по-перше, наявністю води, по-друге, здатністю ненасичених сполук, що містяться в нафті, окислюватись до органічних кислот різної будови, а також рядом інших причин, про які йтиме мова нижче.

Із усієї сукупності факторів, які впливають на корозійну активність системи нафта - вода, найважливішим є співвідношення нафти і води. Деякі автори [13] вважають, що агресивність системи зростає із вмістом води. Однак, до цього часу переконливо не доведено існування критичної концентрації води, при якій у нафтово-водному середовищі процеси корозії протікають найбільш інтенсивно. Останнім часом Гройсман та Ердман [117], досліджуючи корозію середньовуглецевих сталей у сумішах бензин - вода, газолін - вода, дійшли висновку, що критична концентрація води (ККВ) все-таки існує. Загалом, на їх думку, ККВ становить > 5% об'ємних. У конкретному випадку в системі бензин - вода ККВ = 0,1% , а в системі газолін - вода ККВ = 0,02%. Швидкість корозії при досягненні ККВ зростає від 0,02 мм/рік (вуглеводень) до 0,105 мм/рік, причому це зростання є раптовим.

Нафта і вода при будь-якому співвідношенні утворюють емульсії. Нафтова емульсія - ліофобна дисперсна система з відносно невеликим ступенем дисперсності. Це емульсії зворотного типу В/Н: полярна фаза (вода) розподілена в неполярному середовищі (нафті). Емульсії В/Н легко змішуються з неполярним середовищем, вибірково змочують гідрофобну поверхню і не мають помітної електропровідності.

Нафтові емульсії термодинамічно агрегативно нестійкі в часі. Стійкість емульсії з часом знижується, їх агрегативна стійкість (час до розділення на дві фази, що не змішуються) - від 1 секунди до років.

Фактори, що впливають на стійкість нафтових емульсій:

- наявність емульгаторів, які стабілізують краплі води у нафті;
- утворення на границі розділу фаз адсорбційно-сольватних шарів.

ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВО-ТЕХНІЧНА БІБЛІОТЕКА ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

261

Стабілізація водно-нафтових емульсій відбувається за рахунок наявних у нафті поверхнево-активних речовин ПАР: сильних (нафтенові та жирні кислоти), слабких (асфальтени) та твердих речовин мінерального та органічного походження (парафіни, церезини).

Для високопарафінистих нафт основними стабілізаторами нафтових емульсій є мікрокристали парафіну та церезину.

Зниження стійкості емульсій веде до її розшарування на дві фази. Рух води залежно від її кількості та режиму потоку може бути відокремленим від потоку нафти або корково-диспергованим (емульсійним). Накопичення води створює додаткові можливості для інтенсифікації корозійного процесу.

Своєрідність корозійної поведінки металів, що контактують з двома рідинами, які не змішуються, відзначалась ще Кистяковським [40]. Ним була показана принципова відмінність цього виду корозії від корозійного руйнування металу в інших середовищах.

При зануренні металу в двофазну систему нафта - вода, які не перемішуються, спостерігається ряд особливостей. А саме: спочатку частина поверхні металу, яка контактує з електролітом (вода) активно кородує; частина металу, яка контактує з вуглеводнем - ні. Поверхня розділу нафта - вода ввігнута в бік водної фази. Це свідчить про краще змочування поверхні металу вуглеводневою фазою. Однак, через 15-20 хвилин має місце інверсія змочування: поверхня розділу фаз ввігнута в бік вуглеводневої фази.

Гідрофілізація поверхні на границі розділу фаз сприяє втягуванню електроліту по металевій поверхні з об'єму водної фази в область, що контактує з вуглеводнем. Електроліт, що піднімається під дією капілярних сил, поступово відтісняє від поверхні металу вуглеводневу фазу, в результаті чого під неполярною фазою виникає тонкий шар електроліту.

Тому переважно на границі розділу фаз найбільша глибина пошкоджень припадає на вуглеводневу фазу. Швидкість корозії на цій ділянці досягає 2...3г/м^2·год, тоді як в основному об'ємі електроліту - 0,4.. .0,8 г/м^2·год.

Основні стадії корозійного руйнування металу в двофазних системах, які не перемішуються:

1) корозія у водній фазі за відсутності захисних плівок на поверхні металу;

2) зниження швидкості корозії за рахунок осадження продуктів корозії;

3) інверсія змочування на границі розділу фаз і гідрофілізація поверхні під вуглеводневою фазою;

4) утворення тонких шарів електроліту на поверхні металу, що контактує з вуглеводнем, і зв'язування цих шарів з об'ємом електроліту;

5) перенесення корозійних процесів з поверхні металу, що контактує з об'ємом водної фази, на поверхню, що контактує з тонкими шарами електроліту.

Численними експериментами доведено, що швидкість корозії сталі в двофазній системі знаходиться у прямій залежності від таких факторів як загальна мінералізація, концентрація сірководню, кисню, двооксиду вуглецю та ін.

Загальна мінералізація води в цілому веде до посилення корозійного руйнування сталі. Так, при додаванні до води NaCl швидкість корозії середньовуглецевої сталі зростає [117]: на 23% при додаванні 0,1% NaCl та на 73% при додаванні 0,4% NaCl. Крім того, має місце екстракція водою розчинених у нафті хлоридів, сульфатів, нітратів та органічних кислот, наприклад мурашиної та оцтової.

Однак, таке спостерігається до певних меж. Суттєве підвищення мінералізації вестиме до зниження швидкості корозії за рахунок зменшення розчинності кисню, утруднення дифузійних процесів за рахунок зростання

в'язкості. Ці результати свідчать ще й на користь електрохімічного механізму корозії сталі в системі нафта - вода.

Розчинність кисню в органічній фазі (нафта) 0,006...0,007%, тоді коли у водній фазі його розчинність становить всього 0,0008%. З часом кількість O_2 зменшується до 0,4...0,7мг/л. Герметизація транспорту нафти додатково знижує вміст O_2.

Таким чином, утворюється двофазна система з різною аерацією - гальванічна пара. Корозійний процес йде на границі розділу. Анодна ділянка - під водою, катодна - під вуглеводнем (нафта) (рис. 1.1).

Корозійне руйнування середньовуглецевої сталі в присутності кисню та води описується хімічним рівнянням:

$$4Fe_{(тв)} + 3O_{2(г)} + 2H_2O_{(р)} = 2Fe_2O_3(_{тв}) + 2H_2O_{(р)}. \quad (1.1)$$

Гройсман та Ердман [117] вважають, що при цьому вода перебуває у вигляді тонкого шару на поверхні сталі, товщина якого становить 2 мкм для системи бензин - вода та 10 мкм для системи газолін - вода. Особливість корозійних процесів у тонкому шарі зумовлена його розмірами (в середньому $3 \cdot 10^{-4}$см). Тонка плівка електроліту є слабкою перепоною для проникнення деполяризатора (O_2) до поверхні металу, що кородує. А тому має місце різке посилення корозії. Швидкість корозії в тонких шарах в десять разів перевищує швидкість корозії в об'ємі, бо дифузія перестає лімітувати корозійний процес. Тобто корозійний процес в тонкому шарі електроліту протікає за подібним механізмом, як атмосферна корозія під плівкою вологи.

В реальних умовах [25] має місце послаблення локалізації корозійного процесу. Він нагадує корозію при періодичному змочуванні.

Найнижчі значення швидкостей корозії сталей спостерігаються при pH = 7...8,5. Наявні дані [108] свідчать про нейтральність значення pH водних витяжок. Тобто, при відсутності інших стимулюючих факторів (Cl^-, H_2S, бактерії циклу сірки) швидкості корозії сталі у нафтовій воді досить помірні.

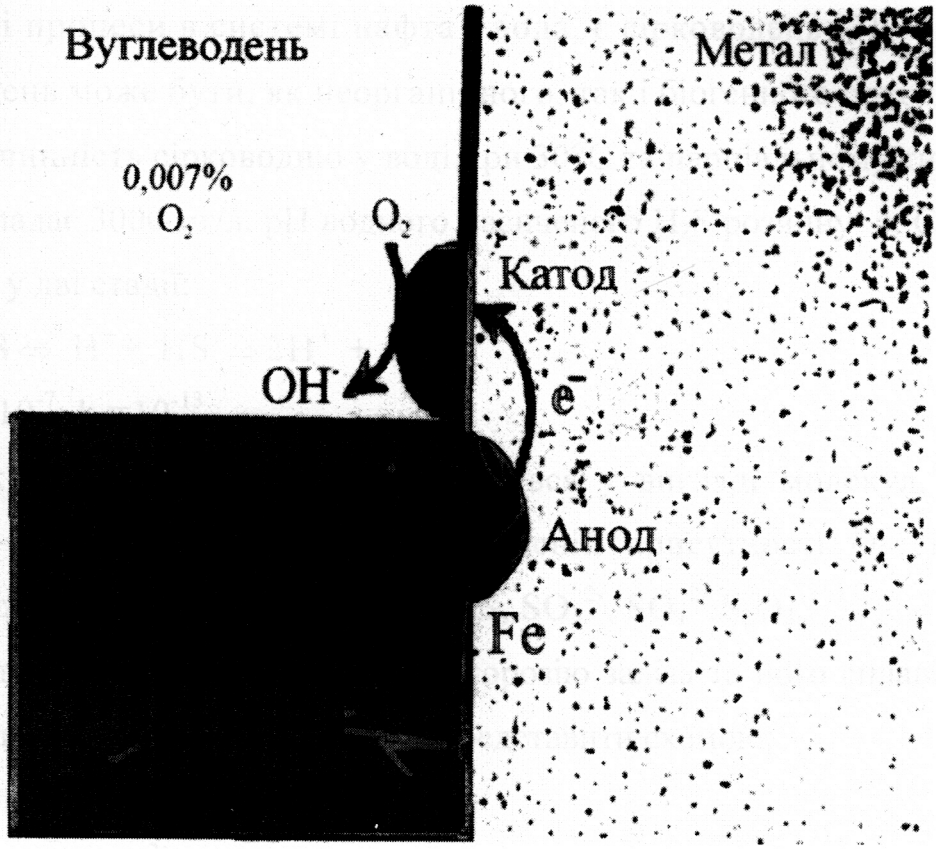


Рис. 1.1. Схема корозії середньовуглецевої сталі (катодні і анодні ділянки) у водному середовищі.

Умови транспортування, зберігання та перекачування нафти не виключають наявності різних завислих частинок, як от: піску, мінеральних сегрегацій та ін. При перекачуванні нафти, особливо за високих швидкостей, ці частинки діють як абразив. Обстеження ряду нафтопроводів [51] виявило наявність корозійно-ерозійного зношування внутрішніх поверхонь. Швидкість та механізм корозійно-ерозійного руйнування металу в двофазній системі залежить від великої кількості факторів (швидкість потоку, розмір і природа частинок, pH середовища та ін.) і є малодослідженими.

Одним із найбільш агресивних чинників, які різко прискорюють корозійні процеси в системі нафта - вода, є сірководень [31]. Сірководень може бути, як неорганічного, так і біогенного походження [6].

Розчинність сірководню у воді при 30°С та парціальному тиску 760 мм рт. ст. складає 3000 мг/л. pH водного насиченого H_2S розчину 4. Сірководень дисоціює у дві стадії:

$$H_2S \Leftrightarrow H^+ + HS' \Rightarrow 2H^+ + S'' \qquad (1.2)$$

$k_1=10^{-7}$; $k_2=10^{-13}$.

В кислих розчинах H_2S знаходиться у вигляді молекул, в лужних (pH>9) - у вигляді іонів. При одночасній присутності O_2 сірководень взаємодіє з киснем, окислюючись до S, SO_3^{2-}, SO_4^{2-},S_2O_3.

Як відомо [23], електрохімічну корозію заліза та його сплавів в кислих середовищах, що містять H_2S можна представити схемою:

$$2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_{адс} + H_{адс} \Rightarrow H_2; \qquad (1.3)$$

$$Fe - 2e^- \Rightarrow Fe^{2+} + H_2S \Rightarrow FeS + 2H^+. \qquad (1.4)$$

H_2S та сульфіди, які утворюються, прискорюють електродні реакції та стимулюють проникнення водню в метал.

Особливо негативною є дія новоутворених сульфідів. На думку [24] сульфіди діють як поверхневі каталізатори, утворюючи перехідний комплекс $Fe(HS)_{адс}$. Нерозчинні сульфіди утворюють макрогальванічні пари: FeS по відношенню до заліза є катодом. ЕРС пари Fe – FeS ≈ 0,2...0,36 В. Сульфіди заліза мають напівпровідникові властивості, є акцепторами електронів та не запобігають зустрічній дифузії Fe^{2+} і H^+ через кристалічну решітку [23].

Тому сульфіди мають ряд специфічних особливостей, а саме:

1) змінюють стрибок потенціалу на границі розділу метал - середовище;

2) зсувають рівноважний потенціал електрода у від'ємну сторону;

3) зменшують поляризацію електрода і полегшують протікання катодних і анодних реакцій;

4) знижують перенапругу виділення водню на покритій сульфідами поверхні.

При низькій концентрації сірководню сульфідна плівка складається із FeS_2 (марказит чи пірит), троіліту і невеликих кількостей канситу (Fe_9S_8). Кристалічні решітки FeS_2 та троіліту мають мало дефектів і тому дифузія іонів заліза через плівку такого складу незначна.

При високих концентраціях сірководню на поверхні заліза утворюється кансит. Швидкість дифузії Fe^{2+} через плівку, утворену канситом, висока. Тому швидкість корозії заліза і його сплавів при цьому дуже велика.

У двофазній системі нафта - вода кінетика сірководневої корозії сталі визначається такими особливостями:

1)підвищенням за рахунок H_2S та FeS гідрофілізуючої здатності на границі розділу;

2)інверсією змочування на границі розділу та гідрофілізацією поверхні під вуглеводневою фазою;

3)утворенням тонких шарів електроліту на поверхні металу, що контактує з вуглеводнем і зв'язуванням цих шарів із загальним об'ємом електроліту;

4)підвищеною активністю H_2S в тонких шарах електроліту;

5)переносом корозійних процесів з об'єму водної фази на поверхню під тонкими шарами електроліту.

Слід відзначити, що іноді сульфіди мають екрануючу дію, тоді спостерігається стан металу, схожий із пасивністю.

Останнім часом інтенсивні корозійні пошкодження нафтопроводів, як зовнішніх, так і внутрішніх поверхонь пов'язують із дією мікроорганізмів [102]. Це переважно хемотропні мікроорганізми, які акумулюють енергію в результаті протікання окисно-відновних реакцій. Залежно від типу дихання

вони поділяються на аеробні та анаеробні. Характерною рисою цих мікроорганізмів є їх тісний зв'язок із середовищем, який проявляється в незвичайній для вищих організмів інтенсивності обміну та лабільності організацій. Мікроорганізми здатні атакувати більшість органічних сполук в широкому діапазоні температур (0...368,5К). Оптимальна температура, при якій більшість бактерій та грибів-руйнівників виявляють найбільшу активність, лежить в діапазоні 293...313К.

Велике значення для життєдіяльності мікроорганізмів має pH середовища. Так, грибки найкраще розвиваються в слабокислих середовищах; бактерії – в слаболужних. Тіонові бактерії самі викликають зниження pH середовища, нерідко до pH =1.

Серед бактерій, які найчастіше виділяють із нафтопродуктів, є тіонові, сульфатредукуючі, денітрифікуючі, вуглеводеньокислюючі, залізовідновлюючі.

Відомі два типи бактерій (СРБ): анаеробні (сульфатвідновлюючі, що утворюють H_2S та FeS) та аеробні, що продукують сульфатну кислоту (5% H_2SO_4, pH=0,7). СРБ найбільше розвиваються на ділянках нафтопроводів, де має місце застій води. Умовами, що сприяють їх інтенсивній репродукції є відсутність або низький вміст кисню, наявність живильного середовища (органічні жирні кислоти або вуглеводні), наявність сульфатів. СРБ стійкі і швидко розмножуються, діють як катодні деполяризатори, усуваючи водень з поверхні металу.

1.2.2. Особливості корозійно-механічних пошкоджень у газопроводі.

Корозія газопромислового обладнання, в тому числі трубопроводів, пов’язана з наявністю в газових і газоконденсатних родовищах агресивних компонентів: сірководню, вуглекислого газу, кислот жирного ряду (мурашиної, оцтової, пропіонової, масляної). Агресивні компоненти у присутності води (підошовної, крайової, конденсаційної) вступають з

металами в хімічну реакцію, викликають корозію внутрішньої поверхні свердловинного і наземного обладнання [97].

Інтенсивність і характер корозії окремих елементів газопромислового обладнання залежить від умов його роботи. Узагальнення даних з вуглекислотної корозії на газоконденсатних родовищах Краснодарського краю [37, 64] засвідчує, що корозія фонтанних труб починається з глибини 800...1200 м, зростаючи в напрямі гирла. Однак при високій температурі та мінералізації пластової води кородує практично вся колона труб. Швидкість корозії гладкої частини труб становить 0,2...1 мм/рік, нижніх кінців труб і різьбових з'єднань – близько 4 мм/рік. У фонтанній арматурі найбільша корозія спостерігається у місцях різкої зміни напрямку руху газорідинного потоку (поворотах, виступах) і носить, в основному, виразковий характер. Швидкість корозії ущільнюючих кілець фонтанної арматури становить 7–8мм/рік; трійників, котушок, засувок – 4-7 мм/рік.

У промислових газопроводах максимально кородує нижня частина труб, в місцях руху електроліту. У верхній частині труб швидкість корозії значно менша. Що стосується магістральних трубопроводів, то такі дослідження не проводились. Тому вони і стали предметом нашої роботи. Характер корозії промислових газопроводів переважно рівномірний, проте на окремих ділянках спостерігається точкова і виразкова корозія. Швидкість корозії не перевищує 1..2мм/рік.

Одним із найбільш агресивних компонентів у складі природного газу, який викликає інтенсивну внутрішню корозію трубопроводів і обладнання, є сірководень. Глибоке вивчення механізму сірководневої корозії нафтогазового обладнання і забезпечення його захисту почалось відносно недавно (з 70-х років минулого століття [25]).

Енергетична криза в Україні вимагає використання резервів енергоносіїв, у тому числі розробки малих газових родовищ. В переважній більшості газ малих газових родовищ Західної України містить домішки

сірководню. Тому для цього регіону України важливе значення мають дослідження, виконані під керівництвом доктора технічних наук, професора Грудза [27, 28, 54, 56] з метою вивчення закономірностей сірководневої внутрішньотрубної корозії.

Проте багато актуальних питань, пов'язаних з механізмом внутрішньотрубної сірководневої корозії в газопроводах, залишаються недослідженими. До таких слід віднести вплив параметрів перекачування (тиску і температури) на швидкість процесу корозії. Ці проблеми піднімались в роботі [56], але їх вирішення носить скоріше якісний характер, ніж кількісний.

На сьогодні відомо, що взаємодія металу з сірководнем у водному середовищі призводить до утворення сульфіду заліза та атомарного водню. Частина атомарного водню не з'єднується в молекулах і проникає в метал, внаслідок чого він стає крихким [38]. Встановлено, що небезпека сульфідного розтріскування металу збільшується з ростом міцності. При одночасному вмісті в газі H_2S і CO_2 основний вплив на корозію чинить H_2S. Інтенсивність корозії залежить від концентрації агресивних компонентів у газі, тиску і температури, кількості води в продукції свердловини, ступеня і характеру її мінералізації, кількості та складу конденсату, швидкості та режиму руху газорідинного потоку, характеристики металу обладнання.

При інших рівних умовах швидкість корозії збільшується зі зростанням концентрації і парціального тиску H_2S і CO_2 в газі, загального тиску і температури, вмісту органічних кислот, мінералізації (кислотності) води, турбулентності і швидкості руху газорідинного потоку, розтягуючих напружень, вмісту абразивних компонентів у потоці. При заданій концентрації H_2S і CO_2 в газі збільшення об'єму води вище певного значення помітно знижує інтенсивність корозії внаслідок зменшення кількості агресивних компонентів, розчинених у воді. Швидкість вуглекислотної корозії в твердій воді більша ніж у лужній. Для сірководневої корозії характерна протилежна залежність. У присутності вуглеводневого конденсату швидкість корозії

зменшується внаслідок змочування вуглеводнями поверхні металу з утворенням захисної плівки.

Сірководнева корозія трубопроводів небезпечна тим, що, окрім високої інтенсивності корозійного руйнування металу, ступінь її впливу можна виявити тільки на основі методів внутрішньотрубного діагностування, які є надзвичайно дорогими у порівнянні з іншими і тому використовуються періодично через значні проміжки часу експлуатації трубопроводу. Це ж стосується і вуглекислотної корозії в присутності низькомолекулярних органічних кислот.

Контроль за процесом корозії проводиться шляхом візуального огляду засувок, трійників, труб, сепараторів при їх ремонті; визначення швидкості корозії за контрольними зразками, які встановлюються безпосередньо у вузлах обладнання (за втратою маси матеріалу за час випробування); аналізу продуктів корозії, відібраних з внутрішньої поверхні обладнання і контрольних зразків; аналізу проб пластової рідини на вміст іонів заліза, а також за даними моделювання процесу корозії на стендах у лабораторних умовах.

Про неблагополуччя у цій області свідчать обстеження 1500 км газопроводів із застосуванням внутрішньотрубних дефектоскопів – „інтелектуальних" поршнів, що були проведені в 1991 році в колишньому СРСР. Такі обстеження були виконані Саратовським спеціалізованим управлінням дефектоскопії за участю німецьких фірм „Гройсан" і „Розен".

Результати перевірки трубопроводів показали необхідність, поряд з вжиттям невідкладних заходів із посилення протикорозійного захисту, створення концепції з удосконалення методів корозійної діагностики. Основна маса нафтових і газових магістралей, побудованих в роки трубопровідного „буму", в 60-80-і роки, старіє. А свій „вік" газотрубопроводи починають „відчувати" саме у зв'язку з корозійними процесами.

Необхідно навчитися чітко ставити корозійний діагноз, проводити оцінку ризику, визначати масштаб ремонту, прогнозувати термін служби трубопроводів [41, 78, 107,109], чого робити в повній мірі поки що не можемо.

1.3. Матеріали трубопроводів

Відповідно до умов роботи трубопроводів, їх конструкційні матеріали повинні мати необхідне поєднання міцнісних і в'язкопластичних властивостей, що зберігають свою стабільність у широкому інтервалі температур і тисків, високу корозійну стійкість, у тому числі до водневого окрихчування, корозійного розтріскування й інших специфічних видів корозійного руйнування, які проявляються в умовах впливу нафтогазових середовищ.

Забезпечення довговічності та надійності нафтогазопроводів в значній мірі визначається раціональним вибором конструкційних матеріалів і вимагає впровадження нових, більш якісних трубних сталей.

Для забезпечення необхідної довговічності та надійності трубопроводів, виготовлених з найбільш поширених вуглецевих (наприклад, сталь 20) і низьколегованих (09Г2С, 09Г2, 17Г1С) сталей, потрібно застосовувати різноманітні методи протикорозійного захисту, наприклад, інгібування, з розробкою технологічних варіантів зниження корозійної агресивності середовища, а також різні методи поверхневої обробки і захисту конструкційних матеріалів. Для покриття внутрішньої поверхні використовують металічні та неметалічні покриття.

Стосовно корозійної дії металічні покриття поділяються на анодні та катодні. У катодних покриттях – метал покриття (хром, нікель, свинець, мідь та інші метали, більш благородні, ніж залізо) у можливому корозійному процесі є катодом, а сталь – анодом. В анодних покриттях метал покриття (цинк, кадмій, алюміній та інші метали, менш благородні, ніж залізо) в можливому корозійному процесі є анодом, а сталь – катодом. До

неметалічних покрить належать органічні матеріали: пластмаси, епоксидні смоли, бакелітовий лак, епоксидно-бакелітові лакофарбові композиції гарячого твердіння БЕЛ-50, БЕЛ-70, ФЛ-777, матеріали на основі каучуку, бітумно-асфальтові композиції та неорганічні матеріали, сплави різних силікатів, скляні покриття, які одержують на поверхні металу хімічною або електрохімічною обробкою тощо.

Для виготовлення газопромислового обладнання використовують термооброблені нержавіючі вуглецеві, низьколеговані та високолеговані сталі марок Х13, 2Х13, Х8, Х9М, 12Х1МФ, 1Х18Н9Т, 18Х1Г1МФ та ін., імпортні сталі марок С-75, АР-10М4, АФ-2205, Sonicro 28 та ін., алюмінієві сплави Д16Т, Д16АТ та ін. Обмеженнями в широкому застосуванні цього високонадійного методу боротьби з корозією є дефіцит і висока вартість нержавіючих сталей. Тому їх використання як матеріалу трубних сталей економічно не виправдане.

Найчастіше перелічені вище методи не забезпечують необхідної стійкості поверхонь труб проти корозії, особливо якщо вони використовуються окремо. Тому в останні роки все ширшого застосування знаходять комбіновані методи захисту нафтогазового обладнання, зокрема трубопроводів, від впливу агресивних середовищ.

Альтернативою цьому є метод поліпшення якості та підвищення механічних і корозійних властивостей основного і наплавленого металу, що полягає в мікролегуванні трубних сталей і зварних швів елементами – модифікаторами, зокрема рідкісно-(РЗЕ) і лужноземельними (ЛЗЕ). Цей метод був розроблений в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу кандидатом технічних наук Черновим В.Ю. під науковим керівництвом доктора технічних наук, професора Шлапака Л.С. [103]. Ефективність впливу таких мікродомішок пов'язана зі зміною морфології, розподілу і дисперсності структурних складових металу, а також складу і стану границь зерен.

Перелік сортаменту сталевих труб великого діаметра українського та російського виробництва [96] показує, все-таки, що найбільшого поширення при виробництві труб має сталь 17Г1С. Тому в наших дослідженнях вона мала першочергове застосування.

1.4. Проблема забезпечення високої експлуатаційної надійності МТ

Магістральні трубопроводи, як основний засіб транспортування нафти і газу та різних нафтопродуктів на великі відстані, відносяться до особливо відповідальних інженерних споруд. Проблема забезпечення високої експлуатаційної надійності МТ має важливе значення для народного господарства України, оскільки значна їх частина експлуатується протягом тривалого часу і вже вичерпала свій нормативний ресурс. Стабільна робота МТ і його висока економічна ефективність в першу чергу залежить від його технічного стану. При оцінці технічного стану трубопроводу важливе місце займає достовірне визначення напружено-деформованого стану (НДС) його лінійної частини як одного із основних факторів, від якого залежить рівень експлуатаційної надійності споруди [11]. В протилежному випадку трубопроводи можуть зазнавати аварійної ситуації.

Аналіз причин аварій магістральних трубопроводів дозволив в багатьох випадках встановити, що відмови роботи пов'язані з розривами по металу в цілому, або по кільцевих стикових швах. Більше 50% конструкцій руйнуються внаслідок корозійних пошкоджень, 37% аварій викликані незадовільною якістю металу, що характеризується недостатньою пластичністю, ударною в'язкістю, неякісними лініями сплавлення, заводських швів тощо. [34].

Детальний аналіз причин аварій дозволив у багатьох випадках встановити безпосередній зв'язок джерела зародження руйнування з яким-

небудь, нехай і мало помітним, дефектом металургійного, виробничого, будівельно-монтажного або експлуатаційного характеру, який є концентратором напружень на внутрішніх і зовнішніх поверхнях труби. Заводські дефекти проявляються у вигляді вад металу труби - неметалічні включення у вигляді сульфідних смужок, раковини, неповне зняття залишкових напружень зварного шва, дефекти механічного пошкодження внутрішньої поверхні труби. Під час монтажу трубопроводів і транспортування труб до місця призначення переважають механічні пошкодження у вигляді вм'ятин, забоїн, рисок, а також дефектів поперечних стикових швів, зокрема непроварів та ін.

Під час проектування трубопроводів, коли передбачається надійність його роботи, основний розрахунок проводиться за допустимими напруженнями і границею течіння[3, 12, 96]. Їх вияв проводиться під час приймальних досліджень, які дозволяють виявити дефекти структури, що можуть бути джерелами зародження тріщин. Концентрація напружень біля несуттєвих дефектів призводить до їх підростання і вичерпування пластичних властивостей металу.

Разом з тим, в процесі експлуатації металів трубопроводу проходять корозійні, втомні і термофлуктуаційні явища, що активізують процес руйнування, в першу чергу, біля металургійних і технологічних дефектів. Найбільше піддаються дії цих процесів зони концентрації напружень, зварні шви, зони термовпливу, де виникають максимуми електричного потенціалу[10, 67, 93, 95].

У зв'язку з цим актуально всебічно обстежити МТ та окреслити можливості подальшого їх використання. Щоб надійно оцінити працездатність трубопроводів, необхідний комплексний підхід, однією з важливих складових якого є визначення напруженого стану не лише гладкої поверхні труби, але й у місцях з дефектами та у зварних з'єднаннях, з якими пов'язана більшість відмов МТ. Особливо це стосується зварних кільцевих

швів, які після зварювання, як правило, додатково не обробляються, щоб зменшити залишкові напруження. Наявність дефектів у біляшовній зоні труби в процесі експлуатації може призвести до передчасного руйнування трубопроводу. Однією з головних причин виникнення їх у металі труб і зварних з'єднаннях є все та ж корозія.

В нормативних документах при розрахунку труб і зварних з'єднань не враховуються в явному вигляді характеристики опору малоцикловому руйнуванню. Аналіз умов експлуатації і характер руйнування трубопровідної системи показує на значну кількість відмов внаслідок вичерпання опору молоцикловому навантаженню. Ініціатором малоциклового руйнування є малопомітний концентратор напружень.

Таким чином, міцність трубопровідної системи, що встановлюється в процесі проектування, формується під час будівельно-монтажних робіт, яка підтримується впродовж експлуатації, обумовлюється не лише високими міцнісними характеристиками матеріалу труби, але і рівнем концентрації напружень, опору малоцикловому руйнуванню.

Поверхневі дефекти, викликані корозією або іншими причинами, є типовими ушкодженнями трубопроводів. Вони, як концентратори напружень, можуть істотно впливати на надійність і довговічність МТ. Аналіз на основі критеріїв механіки руйнування показує, що у високов'язких пластичних трубних сталях можуть стабільно існувати досить великі докритичні тріщини, що не розвиваються.

Однак практика експлуатації трубопроводів свідчить, що у складних умовах, навіть коли нормативні експлуатаційні напруження не перевищені, дефекти в стінці труби розвиваються і, досягнувши критичних розмірів, можуть викликати аварійні ситуації. Враховуючи це, у вітчизняній та зарубіжній практиці набули поширення методи оцінки матеріалу трубопроводів з позиції механіки руйнування.

1.5. Застосування лінійної механіки руйнування для оцінки ресурсу МТ

Сучасна наука про міцність і руйнування матеріалів вивчає теоретичні основи процесів деформування та руйнування тіл в екстремальних умовах експлуатації, якими можуть бути, наприклад, умови роботи МТ (складний напружений стан деталей, фізико-хімічна дія агресивних середовищ), наявність гострих концентраторів напружень зварних з'єднань, тріщин тощо.

Останнім часом досягнуто суттєвих результатів у розробці методів розв'язування крайових задач математичної теорії тріщин і обчислення значень коефіцієнтів інтенсивності напружень (КІН) для різних випадків навантаження і конфігурації тіла, а також у створенні методик визначення характеристик тріщиностійкості матеріалів [5, 26, 60, 61, 62, 71, 77, 80, 95, 101, 110, 129, 130]. Терміном тріщиностійкість або в'язкість руйнування називають характеристики матеріалу, що визначають його опір руйнуванню.

В області, де є справедливими положення лінійної механіки руйнування, існує практично одна характеристика – критичний коефіцієнт інтенсивності напружень K_{1C} при максимальному стисненні пластичної деформації. Це досягається створенням при випробуваннях умов плоскої деформації шляхом збільшення товщини зразка. Параметр K_{1C} при допусканні лінійної пружності матеріалу аж до вершини тріщини пов'язаний з іншими характеристиками тріщиностійкості співвідношеннями [61, 71, 80]:

$$2\gamma_e = \sigma_0 \delta_K = \frac{1-\mu^2}{E} K_{1C}^2 = G_{1C} = J_{1C}, \qquad (1.5)$$

де E - модуль пружності;

μ - коефіцієнт Пуассона;

σ_0- границя крихкої міцності;

γ_e - ефективна поверхнева енергія

δ_K - критичне розкриття тріщини.

Поняття тріщиностійкості матеріалу як граничного значення K_{1C} визначається характером напружено-деформованого стану, що виникає навколо тріщини при плоскій деформації.

Якщо плоска деформація навколо вершини тріщини не реалізується, то встановлену тріщиностійкість в термінах КІН позначають через K_C. Взаємозв'язок між величинами K_{1C} і K_C такий. K_{1C} в рамках прийнятої точності вимірів не залежить від геометрії зразка (в першу чергу від його товщини). В зв'язку з цим характеристику K_{1C} прийнято розглядати як константу матеріалу; вона є мінімальним значенням можливих величин K_C при заданих умовах випробувань. Параметр K_{1C}, так як і γ_e і δ_K, для заданих умов є кількісною характеристикою властивостей матеріалу навколо гострих тріщиноподібних концентраторів напружень. Вона суттєво доповнює звичайні механічні характеристики міцності конструкційних матеріалів, оскільки відображає властивості матеріалу в такому стані, коли він деформований за границю пружності і в ньому починається процес руйнування – утворення нових поверхонь. Величина K_{1C} залежить від температури випробувань, швидкості навантаження, гостроти тріщини, фізико-хімічного впливу навколишнього середовища.

Оцінка достовірності критеріїв проводиться за результатами випробувань серії зразків різної товщини. На рис. 1.2 схематично показана зміна K_C з ростом товщини плоского зразка. Спостерігається закономірність: збільшення товщини при незмінних інших розмірах (неподібні зразки) приводить до підходу кривої K_C до асимптоти K_{1C} зверху (крива 1).

Збільшення товщини з одночасним і пропорційним збільшенням решти розмірів (подібні зразки) приводить до підходу кривої K_C до асимптоти K_{1C} знизу (крива 2). Збільшення діаметра циліндричних зразків також приводить до зміни K_C по кривій 2, оскільки зміна геометрії циліндричного зразка не змінює форми

нетто-перерізу (так, як і в подібних плоских зразках). Таким чином, вплив форми зразка усунено, і на результатах випробувань відбивається тільки масштабний фактор. Постійна форма нетто-перерізу зумовлює однакові умови утворення і розвитку пластично-деформованого об'єму та приблизно однакові за формою (але не за абсолютними значеннями координат) діаграми руйнування. Крива 3 відображає явище передчасного зрізу на достатньо тонких зразках (при цьому злом повністю косий).

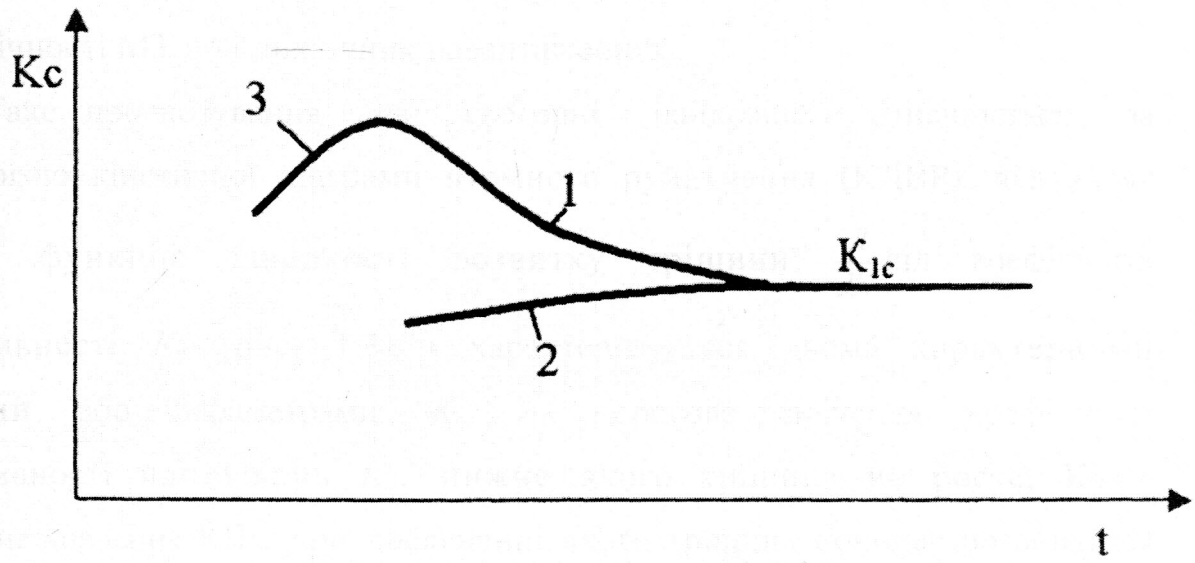


Рис. 1.2. Схематична залежність в'язкості руйнування від товщини плоского зразка [62]:

1 - неподібні зразки;

2 - подібні зразки;

3 - передчасний зріз.

Найбільш ефективне з практичної точки зору застосування підходів механіки руйнування в лінійному варіанті, коли руйнування протікає при досягненні малих пластичних деформацій.

Таким умовам задовольняють руйнування від втоми, які пов'язані з постійним вичерпанням пластичності матеріалів при повторному навантаженні.

Практика експлуатації трубопроводів свідчить, що дефекти в стінці труби розвиваються і, досягнувши критичних розмірів, можуть призвести до його руйнування. Як показали дослідження, розвиток дефектів залежить від додаткових напружень, що спричинені різними зовнішніми та внутрішніми чинниками, зокрема, залишковими технологічними деформаціями і, в першу чергу, низькочастотними змінними навантаженнями [10, 46, 47, 67].

У зв'язку з цим, необхідно вміти здійснювати прогнозування довговічності МТ при циклічних навантаженнях.

Таке прогнозування на сьогодні найкраще здійснюється за допомогою кінетичної діаграми втомного руйнування (КДВР), яка являє собою функцію швидкості розвитку тріщини $\frac{dl}{dN}$ від коефіцієнта інтенсивності K_I (рис. 1.3) і характеризується двома характерними точками або параметрами: K_{th} — порогове значення коефіцієнта інтенсивності напружень K_I, нижче якого тріщина не росте; K_{1C} – критичне значення КІН, при досягненні якого тріщина починає розвиватися спонтанно, завершуючи руйнування [60].

КДВР охоплює діапазон КІН, в межах якого при заданих умовах навантаження в досліджуваному матеріалі реалізується субкритичний ріст тріщин. В межах КДВР чітко виділяються три ділянки:

- I (припорогова) характеризує діапазон низьких швидкостей субкритичного росту тріщин, має велике значення при оцінці роботоздатності виробів, які піддаються довготривалому багатоцикловому навантаженню;
- II (середня) в першому наближенні в логарифмічних координатах може бути представлена у вигляді прямої лінії і записана рівнянням Періса [60, 130]:

$$\frac{dl}{dN} = C_1 \cdot (K_1)^n \qquad (1.6)$$

де C_1 , n — параметри матеріалу;

- III відповідає умовам пришвидшеного розвитку втомної тріщини, що передує кінцевому руйнуванню виробу.

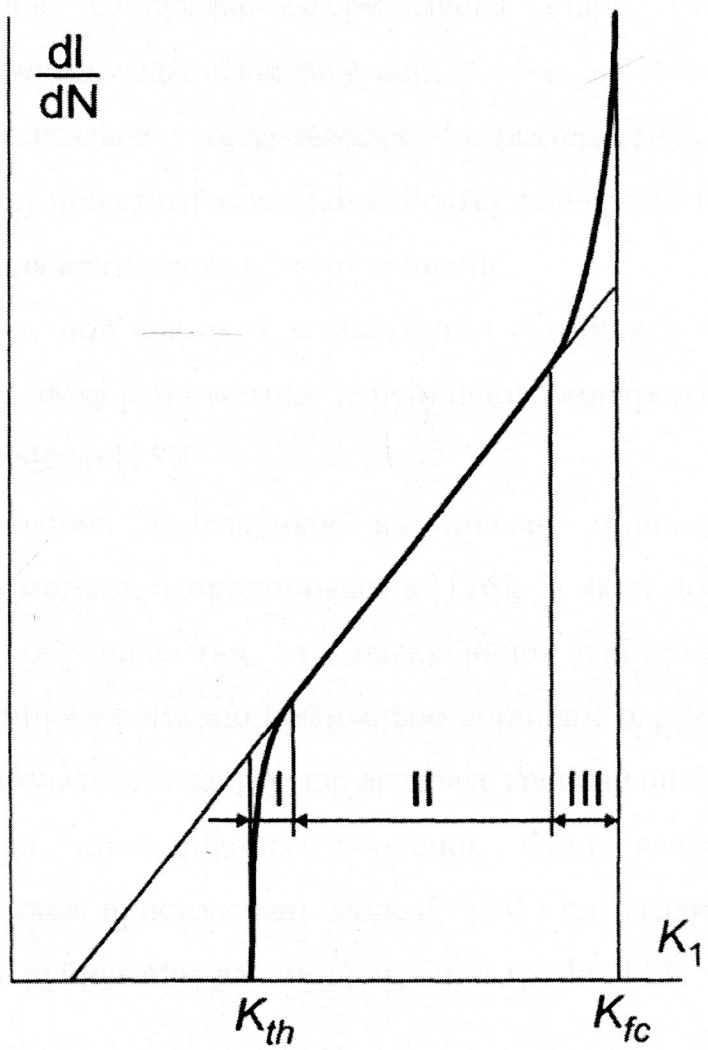


Рис. 1.3. Схематичне зображення кінетичної діаграми втомного руйнування

КДВР дають можливість здійснити чітке ранжування сталей щодо їх циклічної тріщиностійкості з урахуванням впливу робочого середовища.

Розрахунок на міцність і довговічність трубопроводів в рамках механіки руйнування передбачає такі етапи [7, 15]:

1) визначення форми, розміру і місцезнаходження найбільш

небезпечного тріщиноподібного дефекту;

2) вибір критерію локального руйнування залежно від типу матеріалу, характеру навантаження;

3) встановлення закономірностей втомного (докритичного) росту тріщини в заданому матеріалі;

4) визначення напружено-деформованого стану елемента конструкції, послабленого дефектом заданої конфігурації;

5) експериментальне встановлення характеристик тріщиностійкості заданого матеріалу при статичному і циклічному поширенні тріщини;

6) визначення критичного розміру тріщини.

В питаннях, пов'язаних з визначенням розмірів і місця знаходження дефекту, застосовують різні методи неруйнівного контролю з максимальною роздільною здатністю [15].

Для інженерних розрахунків на крихку міцність посудин тиску використовують методи, запропоновані в [116], в яких посудина під тиском розглядається як пластина з наскрізною тріщиною, навантажена розтягуючим напруженням, що номінально дорівнює окружному напруженню, помноженому на коефіцієнт запасу, що враховує кривину циліндра.

Надалі для циліндричних оболонок були введені поправки на пластичність, а також пристосовані моделі [114] і одержали інженерні критерії лінійної механіки руйнування для циліндричної труби [117]

$$K_{1C} = \sigma_Q^* \sqrt{\pi l}\left(1+1{,}61\frac{l^2}{Rt}\right)^{1/2} \sec^{1/2}\left(\frac{\pi\sigma_Q^*}{2\sigma_{Qb}}\right)\sqrt{2-\frac{x}{2}}\,. \qquad (1.7)$$

В кінці підрозділу відзначимо, що в Україні у 2000 році вперше введені відомчі будівельні норми на розрахунки на міцність діючих магістральних трубопроводів з дефектами [16].

1.6. Вплив робочих середовищ на працездатність МТ

Особливого значення набуває поширення підходів механіки руйнування на випадок розвитку тріщин при дії різноманітних активних, в тому числі корозійних робочих середовищ. Ці питання актуальні при вирішенні проблем міцності та надійності конструкцій, що експлуатуються в енергетиці, хімічній, нафтогазовій промисловості та інших галузях народного господарства.

На сьогодні не існує загальної теорії впливу корозійних середовищ на швидкість поширення тріщин в конструкційних сплавах, як немає і єдиної точки зору на механізм корозійного розтріскування окремих класів матеріалів. Разом з тим, прийнято вважати, що пониження опору розвитку тріщин в конструкційних сплавах при дії агресивних середовищ можливе з трьох основних причин: 1) адсорбційної дії поверхнево-активних середовищ; 2) водневого окрихчення матеріалу на кінчику тріщини; 3) локального анодного розчинення металу як фактора просування тріщини. Ці фактори можуть проявлятись як окремо, так і спільним впливом [82]. Щодо останнього фактора, то, згідно з анодним механізмом впливу корозійного середовища, розвиток тріщини проходить через локальне електрохімічне розчинення сплаву у вершині тріщини. Локалізація електрохімічної корозії є обов'язковою умовою руйнування за цим механізмом, тобто інтенсивність розчинення сплаву у вершині тріщини повинна бути набагато вищою, ніж на її берегах і гладкій поверхні. Це обумовлюється структурною гетерогенністю матеріалу та наявністю в ньому механічних напружень. Однак такі дослідження для трубних сталей практично не виконувались.

Адсорбція поверхнево-активних речовин на поверхні високонапруженого матеріалу в кінчику тріщини може приводити до пониження поверхневої енергії та полегшувати руйнування. В цьому плані були проведені окремі дослідження короткочасної тріщиностійкості для

високоміцних (високовуглецевих низьковідпущених) сталей [80, 82]. Що стосується трубних сталей, то такі дані відсутні.

Окрім того, середовище може в різній мірі впливати на циклічну тріщиностійкість матеріалу.

Корозійно-циклічну тріщиностійкість матеріалів визначають з допомогою КДВР. Важлива характеристика циклічної тріщиностійкості - пороговий розмах КІН ΔK_{thc} (K_{thc}), що відповідає умовам непоширення корозійно-втомних тріщин. Корозійні середовища не змінюють критичного коефіцієнту КІН K_{fc} більшості конструкційних матеріалів. Виняток складають особливоміцні сплави, наприклад, низьковідпущені високовуглецеві сталі, внаслідок суттєвого зниження їх короткочасної тріщиностійкості в середовищах [80].

Міру впливу корозійного середовища на циклічну тріщиностійкість матеріалів оцінюють якісно на основі співставлень КДВР для даного середовища і лабораторного повітря (рідше інертного газу або вакууму), а також кількісно - за зміною швидкості росту втомної тріщини при однаковому значенні КІН або за зміною порогу тріщиностійкості. В першому випадку визначається коефіцієнт впливу середовища $\beta_v = \frac{Vc}{V}$, де V_C і V– швидкості росту втомних тріщин при певному фіксованому значенні КІН для корозійного та інертного середовища відповідно, а в другому - коефіцієнт впливу середовища $\beta_{th} = \frac{K_{thc}}{K_{th}}$. Враховуючи практичне значення оцінок тріщиностійкості в межах перісовської ділянки КДВР, доцільно оцінювати міру впливу середовища в середньоамплітудній області навантаження за зміною ΔK. Останній розглядається [60,130] як незалежна характеристика циклічної тріщиностійкості на середній ділянці КДВР і відповідає розмаху КІН при швидкості поширення втомної тріщини приблизно 10^{-7} м/цикл. В цьому випадку визначається коефіцієнт $\beta_{\Delta K}$, який дорівнює відношенню

значень ΔК, одержаних при випробуваннях в корозійному середовищі та на повітрі відповідно.

Особливу роль у процесі корозії відіграють розчинені в електроліті кисень і водень.

Як було показано в підрозділі 1.2, вилучення розчиненого кисню з води і водних розчинів хлоридів майже повністю усуває негативний вплив цих середовищ на втому сталей.

Дія водню на ріст втомних тріщин різноманітна; їй приділяється підвищена увага через можливе сильне пониження опору поширенню втомної тріщини при певних умовах навантаження. Водень різко пришвидшує ріст втомних тріщин в середньоамплітудній області навантаження, коли вплив інших чинників незначний. Однак механізми впливу водню на циклічну тріщиностійкість матеріалів трубопроводів на сьогодні практично не вивчені.

Розчиняючись у металі, водень може утворювати сегрегації на дефектах кристалічної будови, адсорбуватися на поверхнях мікронесуцільностей та частинках другої фази, накопичуватись у мікропорах у молекулярному вигляді, утворювати гідриди, взаємодіяти з легуючими елементами [32, 38, 43, 106].

Негативний вплив підвищеного вмісту водню в сталі узагальнюють терміном водневе окрихчення (ВО). Механізмам водневого окрихчення присвячено чимало праць [14, 19, 43, 75, 103, 108, 111, 124, 126, 127, 143]. Розрізняють:

- водневу крихкість першого роду, яка характерна для наводненого металу за відсутності зовнішніх напружень;
- водневу крихкість другого роду, яка виникає в металі з підвищеним вмістом водню в процесі пластичного деформування.

Загалом виділяють такі механізми впливу водню на метали:

- окрихчення внаслідок створення високого тиску молекулярного водню, який накопичується в дефектах сталі, і може стати настільки великим, що викликані ним розтягуючі напруження можуть перевищувати границю

текучості (включаючи теорію максимальних тривісних напружень, яку Карпенко Г.В. і Крип'якевич Р.І. [38] виділяють у самостійну теорію);

- адсорбційне пониження під впливом водню поверхневої енергії, яке полегшує зародження та поширення тріщин;
- пониження когезивної міцності внаслідок послаблення під дією водню сил взаємодії атомів у кристалічній гратці. За таким механізмом окрихчення може відбуватися лише в особливих розтягнутих ділянках кристалічної ґратки, в яких концентрація водню перевищує його середню концентрацію;
- блокування процесів ковзання внаслідок взаємодії рухомих дислокацій з воднем із утворенням атмосфер Коттрела, які перешкоджають процесам ковзання, що зумовлює локальне окрихчення металу;
- пластифікування, яке пов'язують із полегшенням пластичної деформації під впливом розчиненого в гратці металу водню (водень, взаємодіючи з металом, полегшує рух і (чи) генерування дислокацій).

1.7. Вибір напрямків досліджень

Головним конструктивним елементом трубопроводів є сталеві труби. Для їх виготовлення найбільш широке застосування має сталь 17Г1С. Якість труб, властивості металу і зварних з'єднань є визначальними при можливих відмовах, зупинках і аваріях на нафтогазопроводах. Тому всі дослідження, пов'язані з визначенням корозійних і корозійно-механічних властивостей, а також впливу на них часу експлуатації, виконані на основі зразків, вирізаних із труб зі сталі 17Г1С, які знаходились в експлуатації та зберігались у аварійному запасі. Була ймовірність відмінностей в хімічному складі та механічних властивостях зразків труб, які знаходились у аварійному запасі та в експлуатації. Тому додатково проводили визначення їх хімічного складу та механічних властивостей.

В процесі довготривалої експлуатації трубопроводів матеріал труб піддається комплексній дії корозійно-механічних факторів. Візуальні обстеження вирізаних котушок показали наявність корозійних пошкоджень внутрішньої поверхні трубопроводів. В той же час комплексного дослідження впливу експлуатаційних чинників на корозійну тривкість трубної сталі 17Г1С не було. Ще в більшій мірі це стосується зварних з'єднань трубопроводів.

Втома, як один із механізмів руйнування, є причиною експлуатаційних пошкоджень переважної більшості сучасних інженерних споруд. За статистикою доля втомних пошкоджень елементів металоконструкцій становить 40% від загальної кількості їх передчасних відмов. Як наведено вище, втома – основна причина росту тріщин в трубопроводах до критичної величини, що викликає руйнування. Агресивне робоче середовище, в свою чергу, створює негативний вплив на матеріал труби. Особливо небезпечним в цьому плані є водневе окрихчення. Тому під час експлуатації конструкцій, що працюють на втому, у водневовмісних середовищах їх загальна довговічність значно знижується внаслідок шкідливого впливу наявного в зовнішньому середовищі водню, який, потрапляючи у внутрішній об'єм металу, полегшує зародження та поширення у ньому втомних тріщин. Тому проблема міцності наводнених МТ під час дії змінних навантажень є однією з найбільш актуальних. Її актуальність підсилюється тим, що ефект впливу водню посилюється із зростанням його тиску. У зв'язку з викладеним вище, цей напрям досліджень являє собою велику наукову і практичну цінність.

Умови роботи металу труб у МТ високого тиску дуже специфічні і відрізняються від експлуатаційних умов роботи металу в інших елементах сталевих конструкцій, що зумовлено такими факторами.

1. Внаслідок великої довжини метал труби одного і того ж трубопроводу може перебувати в різних природно-кліматичних умовах. При цьому треба врахувати різні типи і механічні характеристики ґрунтів, в яких прокладений

трубопровід, можливість виникнення в металі труб пластичних деформацій при перетині природних перешкод (гори, вода, болото та ін.)

2. Аналізуючи природно-кліматичні умови експлуатації МТ, можна стверджувати, що метал труби працює в широкому діапазоні температур від 330К до 250К.

3. Метал труби протягом амортизаційного терміну (більше 30 років) практично працює в умовах двоосного напружено-деформованого стану з різними співвідношеннями кільцевих і поздовжніх напружень. Разом з тим метал труб піддається малоцикловим напруженням, які в деяких випадках можуть досягати границі течіння.

4. В металі трубопроводу майже завжди наявні концентратори у вигляді задирів, подряпин, орієнтованих вздовж твірної труби. Ці концентратори можуть бути технологічного, транспортного або монтажного характеру.

5. Наявність агресивних компонентів в нафтогазопродуктах, які транспортуються трубопроводами, викликають багаточисельні корозійні пошкодження металу труб.

6. У трубопроводах захист від корозії внутрішньої поверхні пов'язаний з рядом технічних труднощів. Загальноприйнятих методів боротьби з внутрішньою корозією на сьогодні нема, що пов'язано з її різноманітними причинами. Тому кожний випадок виявлення корозії внутрішньої поверхні нафтогазопроводів потрібно спеціально досліджувати.

Сукупність цих чинників обумовлює необхідність проведення широкого комплексу досліджень із забезпечення надійності та стабільної роботи трубопроводу, мета яких і задачі наведені у вступі цієї роботи.

РОЗДІЛ 2

Матеріали і методика досліджень

2.1. Вибір матеріалів досліджень

Відповідно до викладеної постановки задач дослідження в роботі вивчалися закономірності корозійно-механічних руйнувань нафтогазопроводів. Тому в експериментах використовувались зразки, вирізані з труби ∅ 1020 мм (товщина стінки 12 мм). В цьому випадку сталь знаходилась у нормалізованому стані, що відповідало заводському технологічному процесу виготовлення труб. Оскільки для їх виготовлення останнім часом широке застосування має сталь 17Г1С, то ця марка була прийнята основною в наших дослідженнях. Хімічний склад цієї сталі наведений в таблиці 2.1 і відповідає ТУ 14-1-1950-77.

В основному використовувались зразки, вирізані з нових труб. У випадку вивчення впливу експлуатаційного окрихчення (деградації) матеріалу на його корозійно-механічні властивості використовували зразки з труб, які пропрацювали 29 років.

Для випробовувань зварних з'єднань користувались зразками зі сталі 20ЮЧ (стан поставки). Це зумовлено тим, що в кінці 70-х на початку 80-х років минулого століття ця марка була розроблена спеціально для роботи трубопроводів у сірководневих середовищах. Хімічний склад сталі 20ЮЧ показаний в таблиці 2.1 і відповідав ТУ 14-1-3332-84.

Таблиця 2.1

Хімічний склад сталей

Марка сталі	Вміст елементів, % (за масою)							
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ce	Ni
17Г1С	0,17	0.55	1,4	0,03	0,025	–	–	0,11
20ЮЧ	0,18	0,28	0,80	0.025	0,025	0,06	0,06	–

Механічні властивості досліджуваних сталей наведені в таблиці 2.2 і відповідають кімнатним температурам випробувань 293К.

Таблиця 2.2

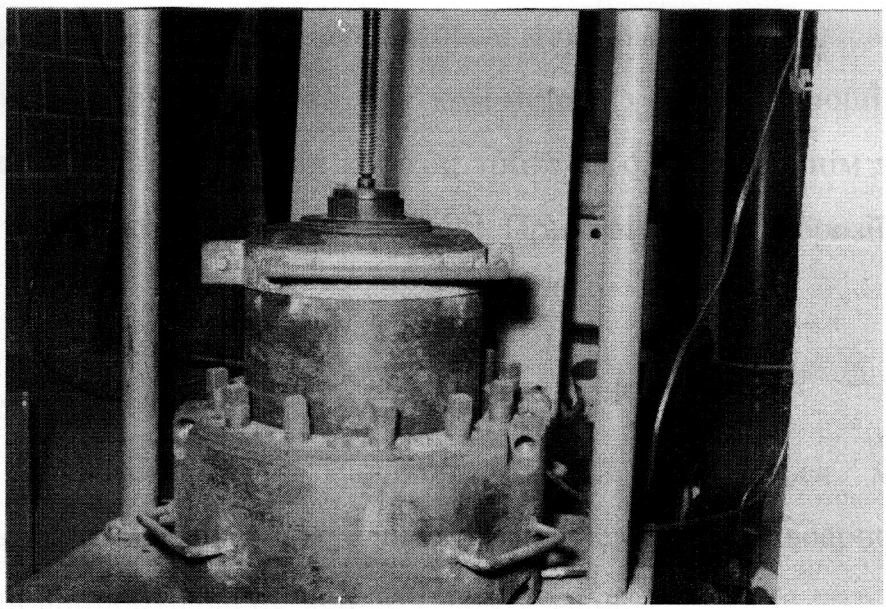
Механічні властивості сталей

Марка сталі	σ_T, МПа	σ_B, МПа	δ, %	ψ, %	KCV, Дж/см^2
17Г1С	425	600	26	55	37
20ЮЧ	260	450	32	58	52

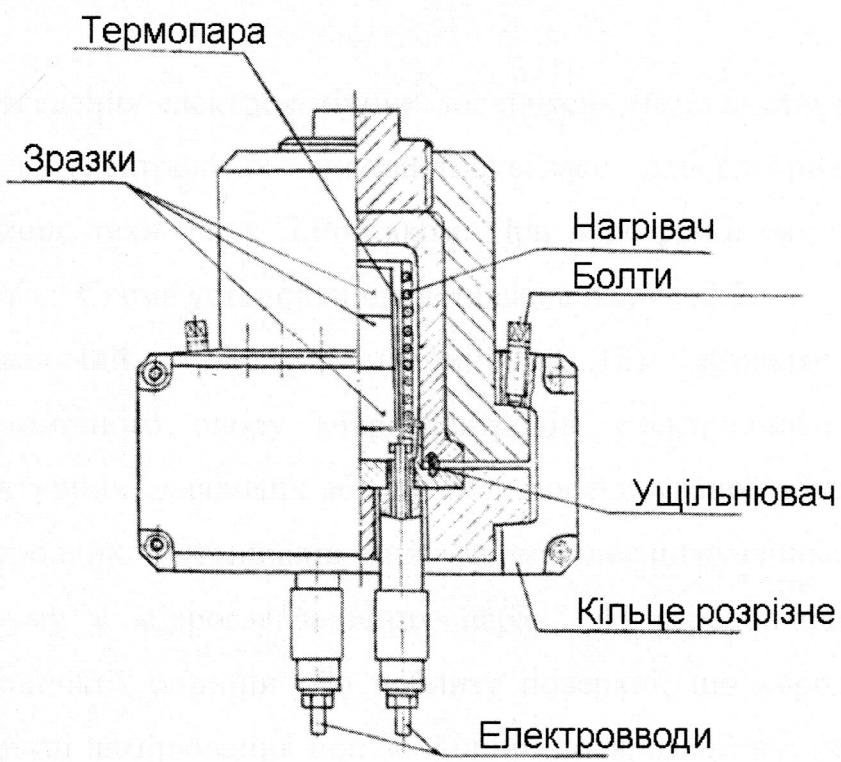
2.2. Методика та обладнання корозійних випробувань

Експерименти проводили на дискових зразках діаметром 20 мм і товщиною 1мм. Для встановлення впливу різних факторів на корозію трубопроводів і їх взаємозв'язків автором проводились дослідження із зразками в автоклавній установці, де моделювались умови експлуатації МТ (тиск, температура, співвідношення компонентів). Встановлені зразки знежирювали ацетоном, промивали етиловим спиртом і завантажували в автоклав, який герметично закривався. Його загальний вид і конструктивна схема показані на рис. 2.1.

В процесі експерименту здійснювали контроль за величиною температури в автоклаві з допомогою термопари Cr–Al з виходом на КСП, а величину тиску контролювали манометром.



а)



б)

Рис. 2.1. Загальний вигляд (а) і конструктивна схема (б) автоклава.

Швидкість корозії визначали ваговим методом [78]. Кількісно швидкість загальної корозії К оцінювали за убутком металу з одиниці площі в [г/м^2·год], або за швидкістю проникнення корозії, тобто за одностороннім зменшенням товщини неторканого металу П в [мм/рік]. При рівномірній корозії маємо

$$П = 8,75\frac{K}{\rho},$$

де - ρ щільність металу в [г/см^3].

При нерівномірній і місцевій корозій оцінюється максимальна проникність. Кожна точка на графіках наведена за середньоарифметичними результатами випробувань не менше трьох зразків.

2.3. Установка та методика мікроелектрохімічних досліджень металів при різних видах навантажень

Для проведення електрохімічних досліджень металів при різних видах навантажень в електролітах використовувалась лабораторна установка, виготовлена канд. техн. наук Л.Роп'яком. При її розробці автор використав модульний метод. Схема установки представлена на рис. 2.2.

Вимірювальний модуль (позиції 1...12) дозволяє проводити вимірювання омічного опору мікроелектродів, електродного потенціалу, окремих структурних складових або ділянок досліджуваної поверхні металу, різниці електродних потенціалів між двома досліджуваними ділянками поверхні, струму в мікрогальванічних парах, pH середовища у вершині корозійно-механічної тріщини або поблизу поверхні, що кородує, а також проводить вказані вимірювання при зовнішній поляризації від потенціостату. Окрім того він служить для спостереження та фотографування мікроструктур або окремих ділянок досліджуваної поверхні в процесі корозійно-механічних випробувань.

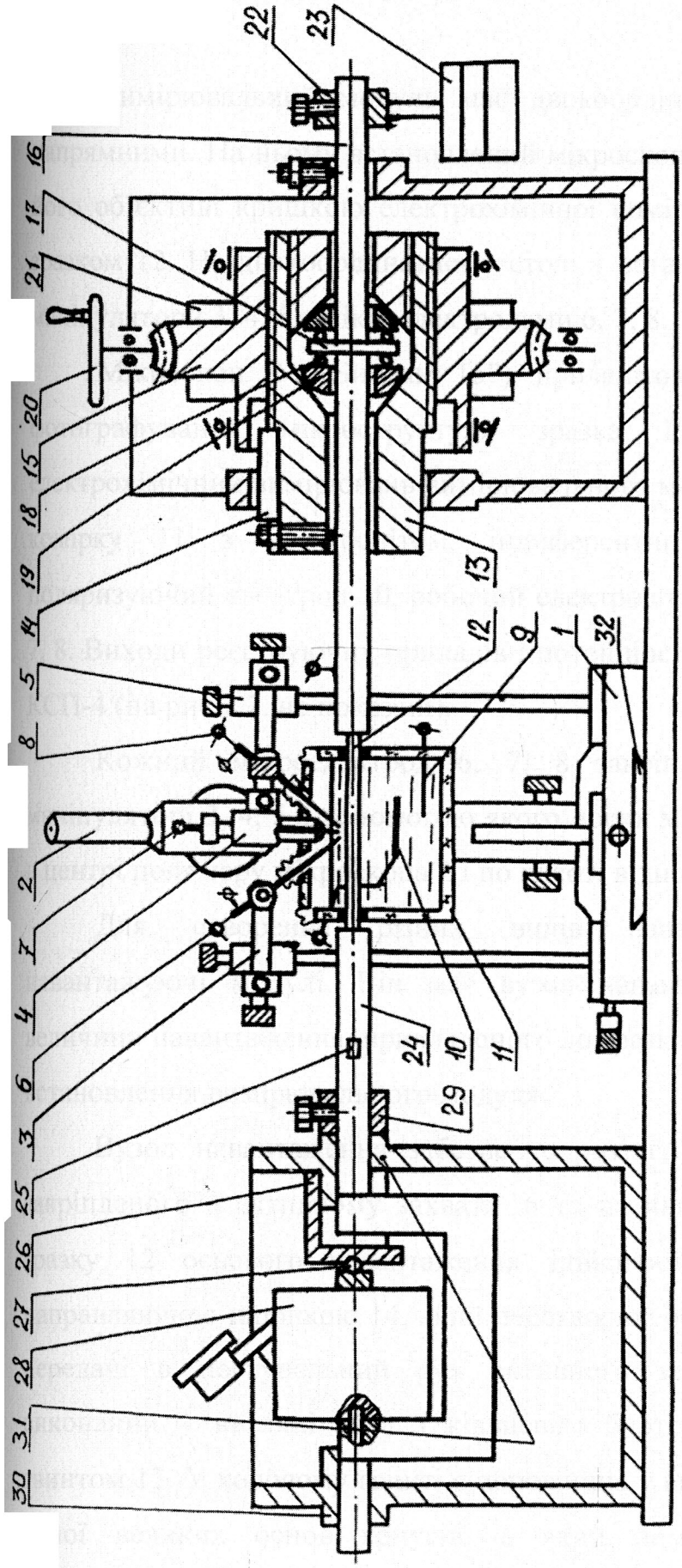


Рис. 2.2. Схема установки для мікроелектрохімічних досліджень металів при різних видах навантажень

Вимірювальний модуль має двокоординатний стіл 1 з кульковими напрямними. На ньому встановлений мікроскоп 2 з нерухомо закріпленою на його об'єктиві кришкою електрохімічної комірки 11 та встановленим у ній зразком 12. На двокоординатному столі 1 встановлені також трикоординатні маніпулятори 3, 4, 5 з мікроелектродами 6, 7, 8.

Мікроскоп 2 („Биолан 15") прилаштований для спостереження та фотографування мікроструктури зразка 12 в електроліті. Система електрохімічних вимірювань вимірювального модуля включає електрохімічну комірку 11 з електролітом, індиферентний електрод 9, платиновий поляризуючий електрод 10, робочий електрод (зразок) 12 і мікроелектроди 6, 7, 8. Виходи реєструючих приладів і потенціостату підключені до самописців КСП-4 (на рис.2.2. не показані).

Кожний мікроелектрод 6, 7, 8 закріплений на трикоординатному маніпуляторі 3, 4, 5 з допомогою якого носик мікроелектрода встановлюється в центрі поля зору мікроскопа 2 і по висоті відносно поверхні зразка.

Для створення різних видів навантажень використовуються навантажуючі модулі. Він має вузол навантаження, вузол вимірювання величини навантаження, прикладеного до зразка 12, і напрямні полозки 32 для встановлення вимірювального модуля.

Вузол навантаження забезпечує розтяг, стиск і кручення зразка 12, закріпленого в активному захваті 16 та пасивному захваті 24. Створення в зразку 12 осьового навантаження здійснюється ходовим гвинтом 13 з направляючою шпонкою 14, який перетворює обертання колеса 15 черв'ячної передачі в поступальний рух активного захвату. Активний захват 16 виконаний у вигляді вала з кільцевим буртом 17 і взаємодіє з ходовим гвинтом 13. У ходовому гвинті є порожнина у вигляді двох звернених одна до одної великих основ конусів, в який поміщений подвійний упорний підшипник кочення 18 з вставками 19 у формі напівсфер для забезпечення співвісності прикладання осьового навантаження. Середнім кільцем упорного

підшипника є бурт 17. Черв'ячне колесо приводиться в обертовий рух маховиком 20, що встановлений на валу черв'яка 21. Скручування зразка 12 здійснюється за допомогою важеля 22, жорстко закріпленого на валу активного захвату 16 з підвішеними на ньому змінними вантажами 23.

Вузол вимірювання прикладеного до зразка навантаження працює за принципом реверса і включає фігурний пасивний захват 24 з наклеєними тензодавачами опору 25, упор 26, кульку 27, динамометр стиску 28, фіксатор 29 і напрямні 30 і 31.

Розтяг зразка реалізували обертанням маховика 20 за годинниковою стрілкою, при цьому активний захват 16 переміщується вправо і передає осьове навантаження зразку 12 і далі через пасивний захват 24 динамометру 28.

При проведенні мікроелектрохімічних досліджень в умовах корозійної втоми використовується навантажуючий модуль, що забезпечує симетричний і асиметричний цикли навантажень консольних зразків при згині в одній площині.

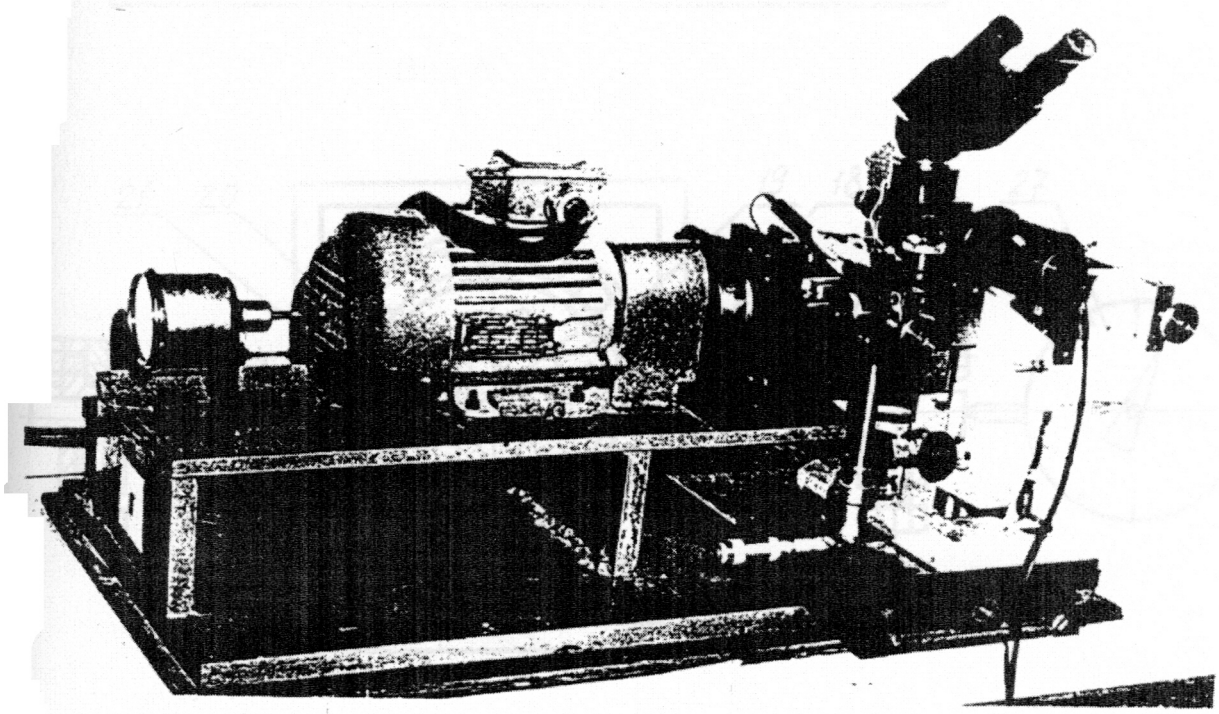
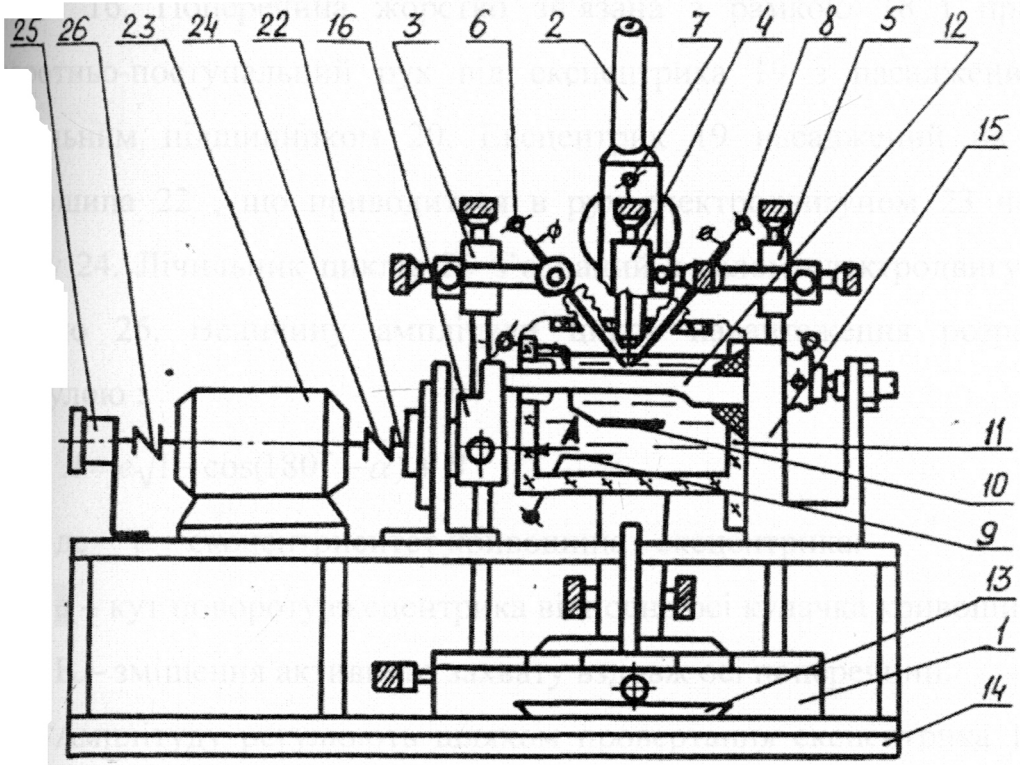


Рис.2.3. Загальний вид установки для мікроелектрохімічних досліджень металів при циклічному згині.

Загальний вид і схема установки представлені на рис 2.3 і 2.4. Ця установка складається з навантажуючого та вимірювального модулів, позиції яких мають ті ж позначення, що і на рис. 2.2.



Вид А

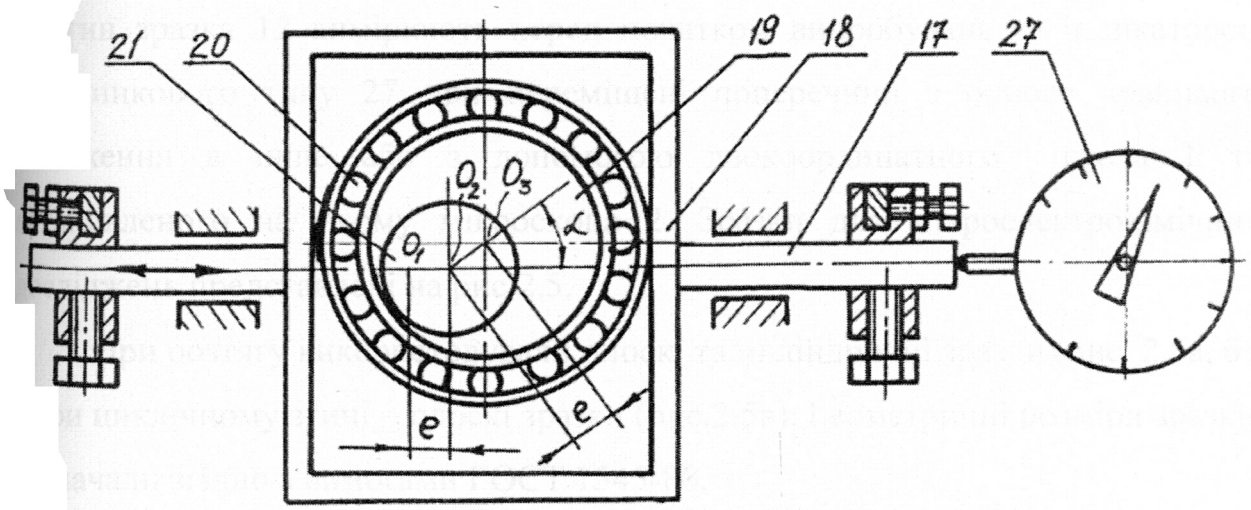


Рис. 2.4. Схема установки для мікроелектрохімічних досліджень металів при циклічному згині.

Навантажуючий модуль має вузол навантаження, пасивний нерухомий захват, полозки 13 для установки вимірювального модуля та раму 14. Вузол навантаження служить для циклічного згину консольно встановленого та закріпленого в пасивному захваті 15 зразка 12 поперечиною 17 через активний захват 16. Поперечина жорстко зв'язана з рамкою 18 і приводиться в зворотньо-поступальний рух від ексцентрика 19 з насадженим на нього радіальним підшипником 20. Ексцентрик 19 насаджений на кулачок 21 кривошипа 22 , що приводиться в рух електродвигуном 23 через пружну муфту 24. Лічильник циклів 25 з'єднаний з валом електродвигуна пружною муфтою 26. Величину амплітуди цикла навантаження розраховують за формулою :

$$A = e\sqrt{1-\cos(180^\circ - \alpha)} + B \qquad (2.1)$$

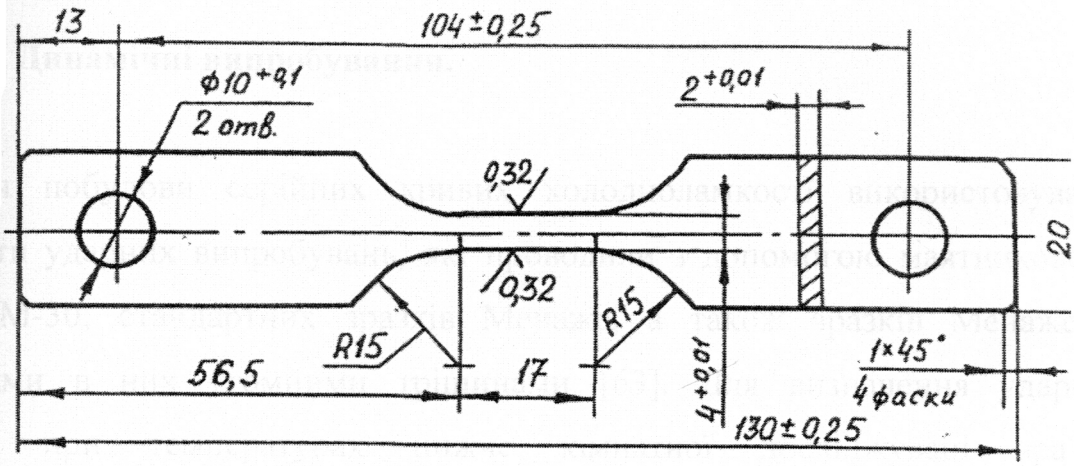
де e – ексцентриситет кривошипа і ексцентрика;

α – кут повороту ексцентрика відносно осі кулачка кривошипа;

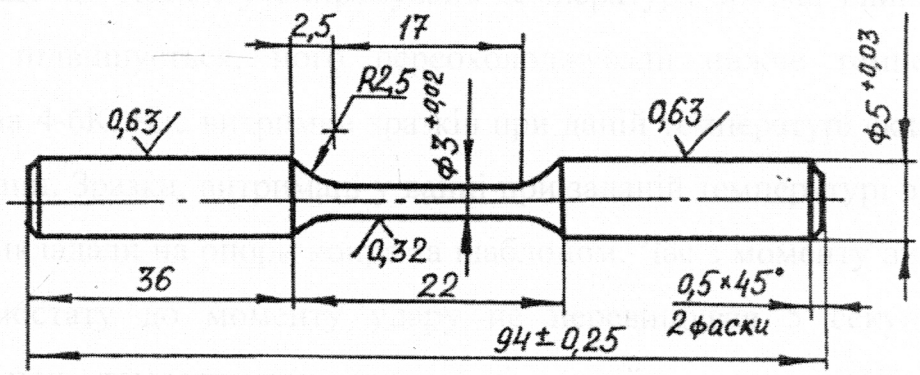
В – зміщення активного захвату вздовж осі поперечини.

Амплітуду регулюють шляхом провертання ексцентрика 19 на деякий кут α відносно осі кулачка 21 кривошипа 22, а асиметрію цикла навантаження змінюють, переміщуючи активний захват 16 вздовж осі поперечини 17. Прогин зразка 12 вимірюють перед початком випробувань за індикатором годинникового типу 27 при переміщені поперечини з одного крайнього положення в інше або з допомогою двокоординатного стола 1 та встановленого на ньому мікроскопа 2. Зразки для мікроелектрохімічних досліджень представлені на рис 2.5.

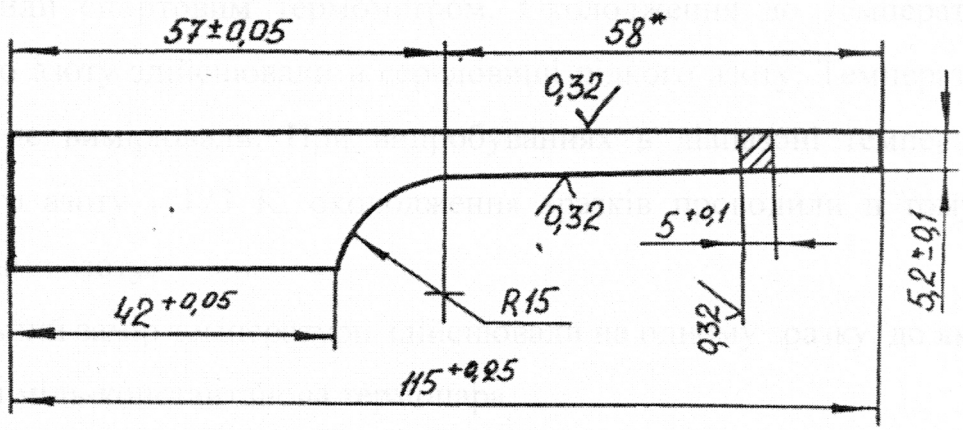
При розтягу використовували плоскі та циліндричні зразки (рис. 2.5а, б), а при циклічному згині – плоскі зразки (рис.2.5в). Геометричні розміри зразків визначали згідно з вимогами ГОСТ 1545-80.



а



б



в

Рис. 2.5. Зразки для мікроелектрохімічних досліджень

2.4. Динамічні випробування.

Для побудови серійних кривих холодноламкості використовували результати ударних випробувань, які проводили з допомогою маятникового копра КМ-30, стандартних зразків Менаже, а також зразків Менаже з нанесеними в них утомними тріщинами [63]. Для визначення ударної в'язкості при температурах нижче кімнатної досліджувані зразки охолоджували попередньо у спеціальному термостаті об'ємом у 1,5 л. Враховуючи, що до моменту випробувань температура зразка, вийнятого з ванни, дещо підвищується, його переохолоджували нижче температури випробувань на 4-6К. Час витримки зразків при даній температурі складав не менше 15 хвилин. Зразки, витримані у ванні при заданій температурі виймали щипцями та викладали на опори копра за шаблоном. Час з моменту виймання зразка з термостату до моменту удару не перевищував 5 секунд. Для випробувань при температурах нижче кімнатної аж до 173К зразки охолоджували в суміші ацетону з рідким азотом. Контроль температури в камері проводили спиртовим термометром. Охолодження до температури кипіння рідкого азоту здійснювали в середовищі рідкого азоту. Температуру рідкого азоту не вимірювали. При випробуваннях в діапазоні температур кипіння рідкого азоту і 173 К, охолодження зразків проводили в тому ж термостаті парами азоту.

Контрольний замір температури здійснювали на одному зразку, до якого була приварена мідь-константанова термопара.

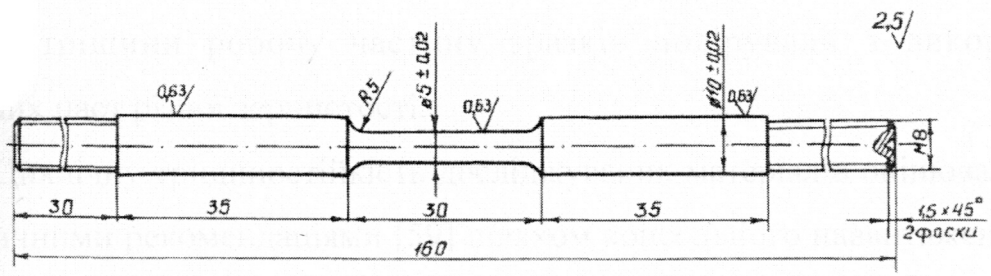
Для ударних випробувань при температурах вище кімнатної зразки нагрівали в термостаті типу СНОЛ-3,5.

2.5. Випробування на статичний розтяг.

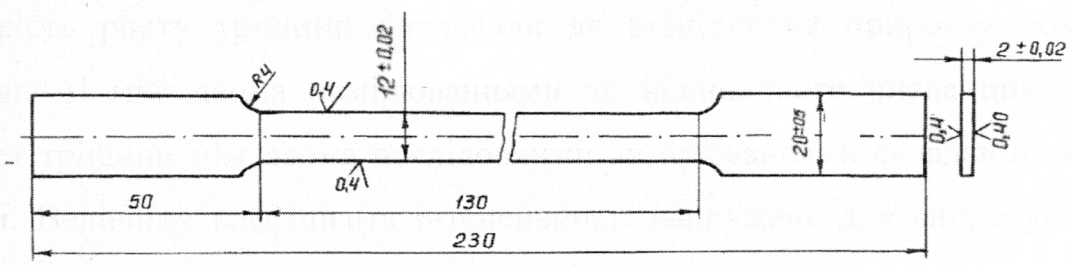
В роботі широко застосовували механічні випробування зразків на статичний розтяг. Досліди проводили на універсальній випробувальній машині типу УМ-5А з автоматичним записом діаграми навантаження в координатах „навантаження Р – переміщення активного захвату", яка здійснювалася через тензометричний динамометр на самопишучому електронному потенціометрі. Швидкість деформації 0,06 мм/с.

При механічних випробуваннях на статичний розтяг визначали такі механічні характеристики: номінальну границю міцності σ_B; границю текучості $\sigma_{0,2}$; показники пластичності δ і ψ.

Завдяки самопишучому електронному потенціометру була можливість здійснювати попереднє пластичне деформування зразків за наперед заданими параметрами. Ескізи зразків, призначених для механічних випробувань розтягом, представлені на рис 2.6.



а



б

Рисунок 2.6 – Ескізи зразків, призначених для механічних випробувань на а – розтяг, б – розтяг і циклічну тріщиностійкість

Машини для випробувань на розтяг були обладнані пристроями для температурних випробувань в широкому діапазоні від 77 до 373К.

Випробування при температурі рідкого азоту (77К) проводили в холодильній камері, яку повністю заливали рідким азотом. Випробування зразків при температурах вище 77К і нижче кімнатної здійснювали в тій же холодильній камері, але охолодження зразків у цьому випадку відбувалося парами азоту. Для випробувань при підвищених температурах використовували малоінерційну ніхромову пічку.

2.6. Випробування на циклічну тріщиностійкість.

Для випробування на циклічну тріщиностійкість сталей використовували призматичні зразки у вигляді балки з одностороннім бічним надрізом (рис.2.6,б) Чистота обробки та гострота концентраторів регламентувалась згідно з ГОСТ 2789-73. Для візуального спостереження за ростом тріщини робочу частину зразків полірували з використанням алмазних паст різної зернистості.

Циклічну тріщиностійкість досліджуваних матеріалів оцінювали згідно з методичними рекомендаціями [59] шляхом консольного навантаження зразків. Задавались певним розмахом циклічного навантаження ΔP, вимірювали довжину тріщини і фіксували відповідне число циклів навантаження. Швидкість росту тріщини визначали як відношення приросту довжини тріщини Δl між двома вимірюваннями до відповідного числа циклів ΔN. Приріст тріщини між двома послідовними вимірюваннями складав не менше 0,2 мм. Величину коефіцієнта інтенсивності напружень для випробувань на консольний згин визначали за формулою [82]

$$K = \frac{4{,}12M}{t\sqrt{W^3}}\sqrt{a^{-3} - a^3}\,, \qquad (2.2)$$

$$a=1-\frac{l}{W}, \qquad (2.3)$$

де M - згинальний момент;

l - довжина тріщини;

t, W — розміри зразка (див. рис. 2.6,б).

Під час досліджень величину розмаху навантажень підтримували постійною. За експериментальними результатами будували кінетичні діаграми втомного руйнування (КДВР) - залежності швидкості росту втомної тріщини dl/dN від амплітудних значень коефіцієнта інтенсивності напружень ΔK. Для побудови КДВР згідно з методичними рекомендаціями випробовували не менше трьох зразків.

Порогові значення, що відповідають росту тріщини зі швидкістю порядку 10^{-10} м/цикл, визначили методом ступеневого зниження навантаження. При цьому завжди приріст тріщини після чергового пониження навантаження був на порядок більше розміру пластичної зони для вершини тріщини, яка відповідала рівню навантаження на попередньому ступені. Розмір пластичної зони визначали за формулою :

$$r=1/8\pi(\Delta K/\sigma_{0,2}) \qquad (2.4)$$

Ті рівні ΔK, при яких мав місце стабільний ріст тріщини зі швидкостями 1 ... $3\cdot10^{10}$ м/цикл, приймали за порогові значення ΔK_{th}.

Експеримент проводили на випробувальних установках із жорстким типом навантаження за допомогою кривошипно-шатунного механізму (рис.2.7). Запис розмаху зусилля навантаження здійснювали на потенціометрі КСП-4. Зразки випробовували при віднульовому циклі навантаження. Частота циклічного навантаження становила f=10 Гц. Спостереження за ростом тріщини та вимірювання її довжини проводили за допомогою мікроскопів МПБ-2 з похибкою вимірювання не більше 0,01 мм.

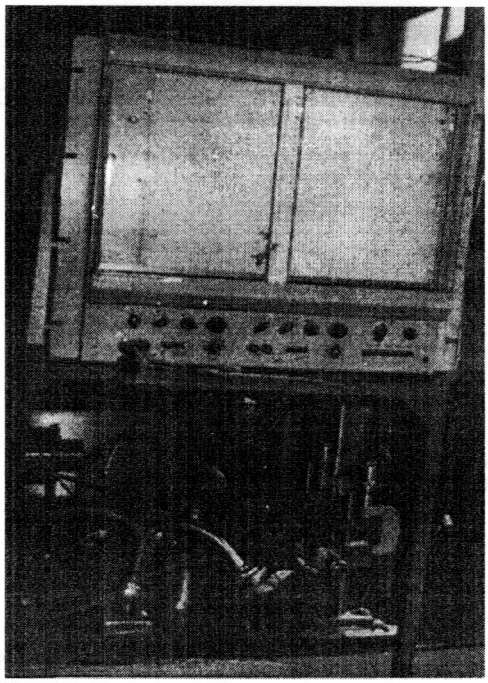


Рис. 2.7. Установка для випробувань на циклічну тріщиностійкість.

2.7. Методика оцінки ефекту закриття втомної тріщини

При дослідженні циклічної тріщиностійкості враховували ефект закриття тріщини (ЗТ), який полягає в змиканні берегів тріщини позаду її вершини протягом певної частини позитивного циклу навантаження. ЗТ зумовлює зменшення рівня розмаху КІН до величини ефективного ΔK_{eff}, який визначається як

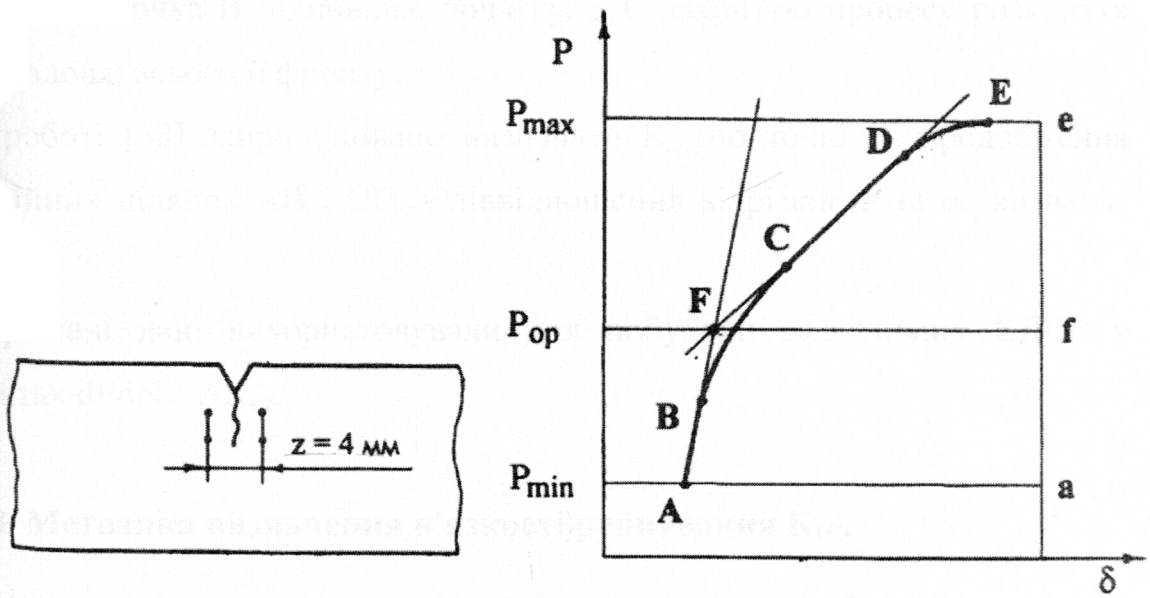
$\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{op}$, а ефект ЗТ кількісно оцінюється коефіцієнтом відкриття тріщини

$$U = \frac{K_{\max} - K_{op}}{K_{\max} - K_{\min}} = \frac{\Delta K_{eff}}{\Delta K}, \qquad (2,5)$$

де K_{op} - рівень КІН, при якому вершина тріщини починає розкриватися.

Оцінку ЗТ здійснювали за допомогою відомої методики [83], яка полягає в реєстрації зміни зусилля на зразку і переміщенні берегів тріщини приблизно на рівні її вершини в циклі навантаження. Деформацію заміряли високочутливим тензометричним датчиком переміщень, який

закріплювали на зразку на обох берегах тріщини, симетрично до її вершини, на віддалі 4 мм за допомогою гострих контактів (рис. 2.8 а).



а б

Рис. 2.8. Визначення закриття тріщини:

а - кріплення датчика переміщень;

б - типова діаграма зміщення берегів тріщини від зовнішнього навантаження.

Експериментально ефект ЗТ проявляється в порушенні лінійної залежності величини деформації берегів тріщини від зовнішніх зусиль, прикладених до зразка. Сигнал від датчика переміщень подається на двокоординатний самописець ЛКД-І. На цей же прилад подається сигнал від тензодинамометра. Діаграма залежності зміщення берегів тріщини від зовнішнього зусилля викреслюється за один цикл навантаження. У найбільш загальному випадку вона може включати чотири типові ділянки (рис. 2.8 б). Лінійні ділянки АВ та CD відповідають повністю закритій та відкритій тріщині, тоді як ділянка ВС відтворює зміну податливості зразка з частково

відкритою тріщиною. Ділянка DE відповідає початку пластичного течіння в матеріалі. Повертаючись до ділянки ВС можна стверджувати, що вона відтворює неодночасність розкриття берегів тріщини по її фронту в процесі навантаження: точка В відповідає початку, а С закриттю процесу розкриття тріщини вздовж всього її фронту.

В роботі [68] запропоновано визначати K_{op} по точці F- продовження прямолінійних ділянок АВ і CD. Співвідношення відрізків *fe* та *ac* визначає значення U.

Отримані дані використовували для побудови ефективних КДВР у координатах dl/dN – ΔK_{eff}.

2.8. Методика визначення в'язкості руйнування K_{1C}.

Оцінку параметра руйнування K_{1C} проводили на балкових зразках прямокутного перерізу з односторонньою тріщиною при їх випробовуваннях за схемою чотириточкового згину (рис.2.9).

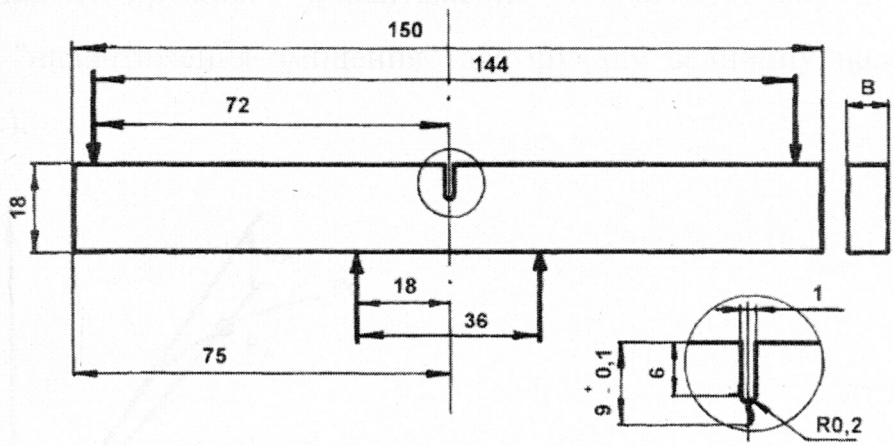


Рис. 2.9. Ескіз зразка, призначеного для механічних випробовувань на в'язкість руйнування.

Ширину зразка (В) змінювали в межах від 6 до 10мм, висота брутто-перерізу була постійною (18мм). У зв'язку з невеликою товщиною стінки труби звичайно приймали В=6 мм .

При виборі розмірів зразків та вимог щодо їх виготовлення використовували рекомендації робіт [62, 77].

На зразках створювали конструктивний концентратор, після чого в його усті шляхом циклічного тренування наводили втомну тріщину регламентованої довжини. Довжина тріщини разом з надрізом складала половину висоти зразка [62,77].

Складність експериментального визначення K_{1C} на балкових зразках прямокутного перерізу полягає в тому, що для невідомого матеріалу не можна знати заздалегідь, чи буде отриманий при даній товщині прямий злом. Крім того, інколи товщина зразка буває недостатньою для оцінки K_{1C}. В цих випадках рекомендується користуватися методом стрибка [62], який і застосовується в даному дослідженні. Ось чому випробовування балкових зразків з тріщинами проводили із записом діаграми "навантаження (P) – зміщення (Δ)." Якщо стрибок був відсутнім, то навантаження визначали проведенням січної під кутом, котангенс якого на 5% більше котангенса кута нахилу прямої пружного навантаження. Точка перетину січної з лінією діаграми "навантаження–зміщення" дає шукану величину навантаження P_S, (рис.2.10.).

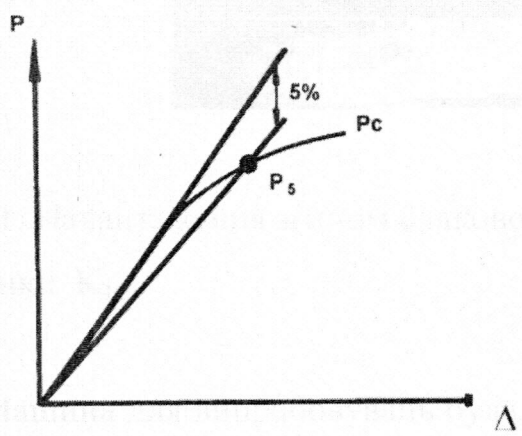


Рис. 2.10 . Діаграма руйнування зразка без стрибка.

Результати випробовувань двічі перевірялись. По-перше, необхідно пересвідчитись в тому, що зміщення деформації від лінійної ділянки до точки P_S відбувалось за рахунок приросту тріщини, а не за рахунок пластичної

деформації. Для цього величина залишкового зміщення при навантаженні $P=0,8P_S$ повинна бути менше чверті зміщення при навантаженні P_S. Другою перевіркою правомірності визначення K_{1C} є виконання нерівності:

$$B \geq 2,5\left(K_{1C}/\sigma_{0,2}\right)^2 \rightarrow B \geq 2,5\left(K_{1C}/\sigma_{0,2}\right)^2 < l_0 \qquad (2.6)$$

де В - товщина зразка; l_0 - довжина вихідної тріщини.

Механічне навантаження балкових зразків проводили на стандартній розривній машині УМ-5А зі швидкістю 0,06мм/с. Контроль за розкриттям тріщини вели за допомогою пружних елементів з наклеєними на них датчиками опору, які кріпили до зразка (рис.2.11).

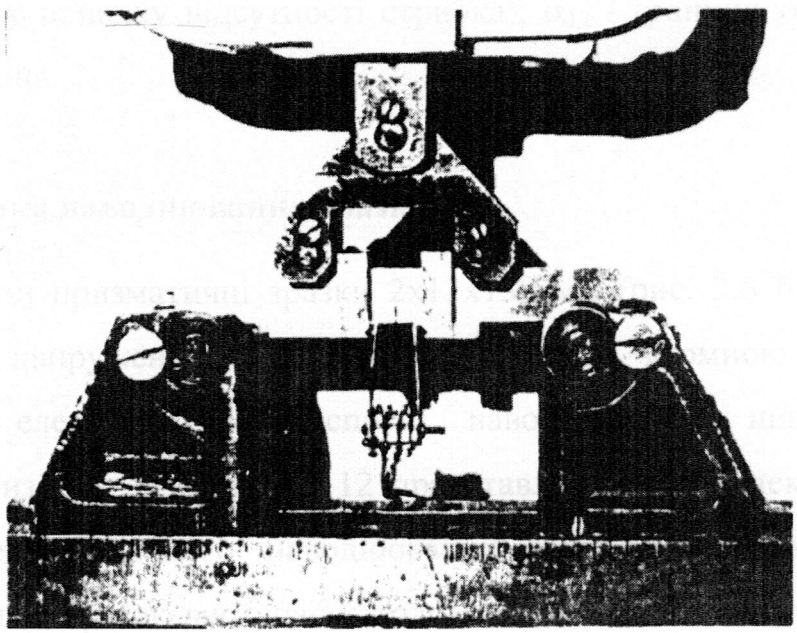


Рис.2.11. Навантаження згином балкового зразка з тріщиною, призначеного для оцінки K_{1C}.

Машина для випробовувань була також обладнана месдозою - пружним елементом з датчиками опору для фіксації рівня утвореного навантаження. В обох випадках сигнали від тензодатчиків подавали на тензометричний підсилювач типу 8-АНЧ-7М, а потім на двокоординатний самописець

ПДС-021 для запису діаграми "навантаження-зміщення". Величину K_{1C} оцінювали методом послідовних наближень за формулою [62]:

$$K_{1C} = \frac{PL}{B}\sqrt{\frac{34{,}7\frac{l}{w} - 55{,}2\left(\frac{l}{w}\right)^2 + 196\left(\frac{l}{w}\right)^3}{w^3\left(l-\mu^2\right)}}, \qquad (2.7)$$

де $l = l_0 + \frac{1-\mu^2}{6\pi}\left(\frac{K_{1C}}{\sigma_{0,2}}\right)^2$ - довжина втомної тріщини зразка з поправкою на пластичну деформацію в її вершині; l_0 - довжина вихідної втомної тріщини; w-висота зразка; B- ширина зразка; L - половина відстані між опорами; P-навантаження, що відповідає утворенню стрибка на діаграмі (або навантаження P_S у випадку відсутності стрибка); $\sigma_{0,2}$ - границя текучості; μ-коефіцієнт Пуассона.

2.9. Методика наводнювання зразків.

Наводнювали призматичні зразки 2x12x130 мм (рис. 2.6 б) з краєвим концентратором напружень і виведеною з нього втомною тріщиною. Використовували електролітичний спосіб наводнювання, шляхом його катодної поляризації. На рис. 2. 12 представлено схему електрохімічної камери для електролітичного наводнювання зразків. Джерелом струму служить випрямляч, зразок виступає катодом, а платинова спіраль - анодом. Специфіка наводнювання залежала від виду механічних випробувань. У випадку досліджень короткочасної тріщиностійкості зразки із попередньо наведеною тріщиною протягом трьох годин піддавали катодній поляризації у розчині NaOH з pH = 12,5 за густини струму 0,01 А/м^2. Такий вибір електроліту замість широко вживаного розчину сірчаної кислоти зумовлений тим, щоб запобігти можливому корозійному роз'їданню гострої втомної тріщини. Останнє позначилося би на механічних умовах в зоні передруйнування і спотворило би результати випробувань на тріщиностійкість. А велика тривалість наводнювання за досить незначної

густини струму сприяла, з одного боку, глибшому проникненню водню в метал, а з іншого — запобігала пошкодженню металу, властивому катодній поляризації за високої густини струму. Крім того, виходячи з попередніх експериментів, подальше збільшення тривалості наводнювання не спричиняло додаткового впливу на тріщиностійкість сталі. Безпосередньо після закінчення наводнювання зразки навантажували активним розтягом, дотримуючись вимог стосовно проведення експериментів на короткочасну тріщиностійкість.

Враховуючи велику тривалість експериментів на циклічну тріщиностійкість і можливість десорбції водню за час випробувань на повітрі, зразки наводнювали в цьому випадку за 3 години до початку, а також впродовж циклічного навантаження. Для цього використовували відповідно сконструйовану електрохімічну камеру, яка охоплювала робочу частину зразка з тріщиною і давала можливість візуально стежити за зміною її довжини; електроліт та густина струму катодної поляризації ті ж, що застосовані для оцінки впливу попереднього наводнювання на короткочасну тріщиностійкість.

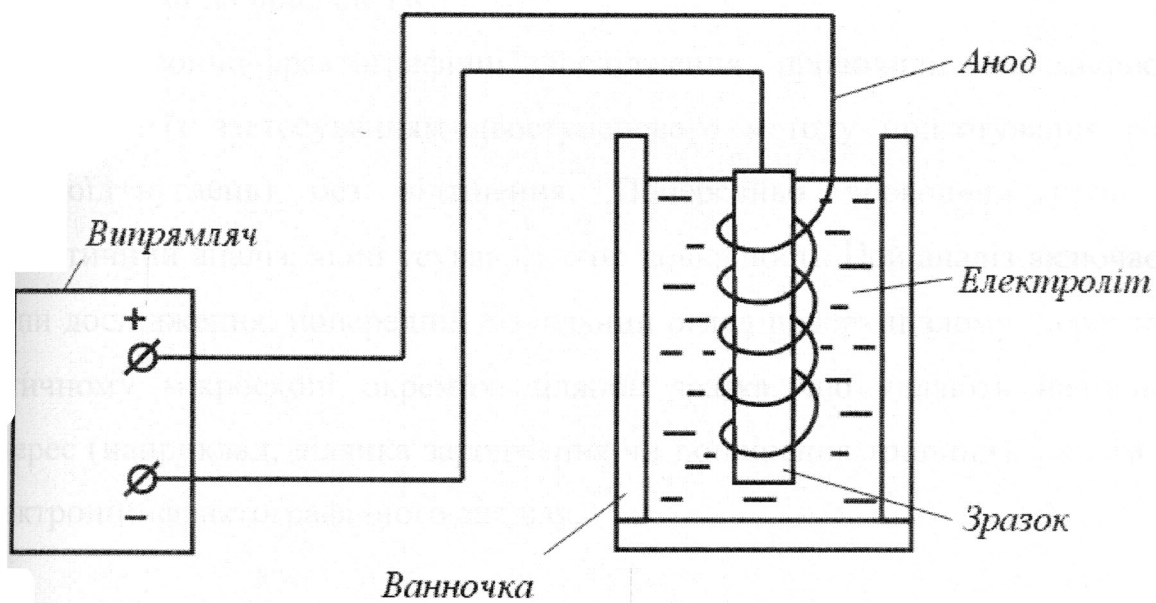


Рис. 2.12. Схема електролітичної камери для наводнювання зразків

2.10. Мікроструктурні дослідження.

Для контрольних оцінок якості структури та структурних змін, що протікають при термообробках, широко використовували мікроструктурний аналіз, який виконували з застосуванням оптичних мікроскопів МИМ-7 і МИМ-8. Виявлення основної структури сталей проводили 4%-ним розчином азотної кислоти в етиловому спирті. Границі вихідних (бувших) зерен аустеніту виявляли шляхом травлення шліфів в підігрітому до 340-350К насиченому водному розчині пікринової кислоти з добавкою 4-5% розчину поверхнево-активної речовини (синтолу) із застосуванням багаторазового переполірування. Кількісною характеристикою величини зерна був вибраний середній діаметр, який визначали статистичними методами. Величину зерна підраховували на мікротвердомірі ПМТ-3. В кожному випадку, ще до проведення основних механічних випробувань, здійснювали контроль якості термообробки за результатами мікроструктурного аналізу (основна структура і аустенітне зерно) і вимірювань твердості. Твердість за Роквеллом контролювали на приладі ТК.

Електронно-фрактографічні дослідження проводили на мікроскопі УЭМ-100 із застосуванням двоступеневого методу приготування реплік (целулоїд+вуглець) без відтінення. Попередньо проводили прицільно-статистичний аналіз, який усував фактор довільності. Цей аналіз включає три етапи дослідження: попередній візуальний огляд поверхні злому; перегляд на оптичному мікроскопі окремих ділянок зразка, що являють найбільший інтерес (наприклад, ділянка зародження чи поширення тріщини); і потім етап електронно-фрактографічного аналізу.

РОЗДІЛ 3

Вплив експлуатаційних чинників на корозійну тривкість трубної сталі 17Г1С

Наявність в нафтових, газових і газоконденсатних родовищах таких агресивних компонентів, як сірководень, вуглекислий газ, кислот жирного ряду (мурашиної, пропіонової, оцтової та масляної) призводить до інтенсивної внутрішньої корозії нафтогазового обладнання. Внутрішня корозія труб залежить переважно від хімічного складу вуглеводнів, що транспортуються, особливо з вмістом сірчаних сполук [88]. Вона небезпечна тим, що, окрім високої інтенсивності корозійного руйнування сталі, ступінь її впливу можна виявити тільки на основі методів внутрішньотрубної діагностики, які є набагато дорожчі у порівнянні з іншими і тому використовуються періодично через значні проміжки часу експлуатації трубопроводу. Поява свищів може призвести до аварій на МТ, які супроводжуються важкими наслідками.

Таке неблагополуччя пояснюється тим, що багато питань, пов'язаних з механізмом внутрішньої корозії, залишаються не вивченими. До них слід віднести вплив тиску та температури, концентрації агресивних компонентів на швидкість корозії, а також деградацію сталей внаслідок експлуатаційного окрихчення. Ці проблеми й підняті в даному розділі роботи.

3.1. Вплив параметрів перекачування та концентрації H_2S сірководневих газів на корозійну тривкість трубної сталі.

Енергетична криза в Україні вимагає використання резервів енергоносіїв, у тому числі розробки малих газових родовищ. У переважній більшості їх газ містить домішки сірководню, що зумовлює інтенсивну внутрішню корозію трубопроводів.

Механізм сірководневої корозії почав вивчатись ще в середині 70-х років минулого століття [25]. Однак питання впливу параметрів перекачування сірководневих газів на швидкість корозії сталі ще до кінця не вияснені [21]. Ці проблеми підняті в [55], однак висновки мають надто загальний вигляд, оскільки корозійна стійкість металу досліджувалась у надто вузькому діапазоні температур і тиску. Тому метою нашого дослідження було кількісне визначення впливу температури та тиску (в широкому діапазоні значень), а також концентрації сірководню в газі на інтенсивність корозійного руйнування сталі 17Г1С, яка широко використовується для виготовлення труб. Методика досліджень наведена в другому розділі роботи (підрозділ 2.2). Відзначимо тільки, що при вивченні впливу температур і тиску на інтенсивність корозійного руйнування газопроводу за агресивне середовище слугувала суміш природного газу з сірководнем, концентрація якого становила С=28мг/м^3. Остання величина була прийнята в зв'язку з тим, що більшість малих газових родовищ України взагалі та Західної України зокрема (Львівської та Івано-Франківської областей) мають відповідну концентрацію сірководню.

3.1.1. Встановлення залежностей проникності сталі 17Г1С від температури.

Як видно з даних, наведених на рис.3.1, підвищення температури випробувань до 350 К спричиняє різкий ріст інтенсивності корозії сталі 17Г1С при робочому тиску 0,1 МПа. В інтервалі температур 280-313К проявляється лінійна залежність. Тут зростання швидкості корозії найбільш інтенсивне. Так, при підвищенні температури агресивного середовища від 293К до 313 К швидкість корозійного процесу зросла в 3,2 рази (значення проникності П від 0,25 мм/рік збільшилось до 0,8 мм/рік). Максимального значення корозійна проникність досягає при температурі близько 350К. При подальшому підвищенні температури швидкість корозії суттєво зменшується. Це пояснюється швидким висиханням поверхні металу. В

таких умовах корозійний процес протікає нерівномірно і спрогнозувати його досить важко. Наші результати підтверджуються даними роботи [57], де був зафіксований аналогічний ефект при вивченні ґрунтової корозії трубопровідної сталі 17Г1С.

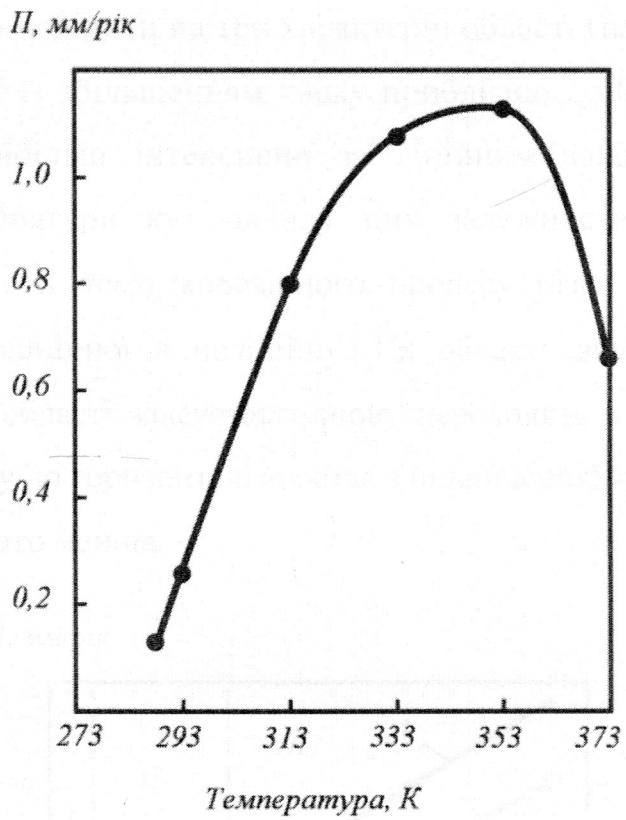


Рис. 3.1. Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від температури

3.1.2. Залежність проникності сталі 17Г1С від тиску.

При підвищенні тиску швидкість корозії також має тенденцію до зростання (рис. 3.2). Однак характер цих залежностей досить складний. Перш за все, він залежить також і від температури корозійного середовища. Так, при кімнатній температурі 293К ріст тиску приводить до несуттєвого зростання корозійної проникності сталі. Ця тенденція спостерігається до 3 МПа. Якщо при зростанні тиску з 2 МПа до 3 МПа проникність корозії збільшується в 1,2 раза, то подальший ріст тиску практично не впливає на зміну швидкості корозії. Випробування при більш високих температурах

(криві 2, 3, 4 на рис. 3.2) показали більш інтенсивний ріст швидкості корозії залежно від зростання тиску в агресивному середовищі.

Слід відзначити, що всі графіки залежностей проникності корозії сталі 17Г1С від тиску корозійного середовища, незалежно від температур випробувань, можна поділити на три характерні області (на рис. 3.2 області I, II і III). В області I із збільшенням тиску приблизно до 0,5 МПа швидкість корозії зростає найбільш інтенсивно за лінійним законом. Причому, з підвищенням температури кут нахилу цих залежностей до горизонталі зростає. В області II темп корозійного процесу різко падає. Залежність переходить з прямолінійної в нелінійну. Ця область знаходиться в межах 0,5...2,5 МПа. В III області залежності знову переходять в лінійні. Як і в I-й області, їх кут нахилу до горизонталі зростає з підвищенням температури, проте його величина набагато менша.

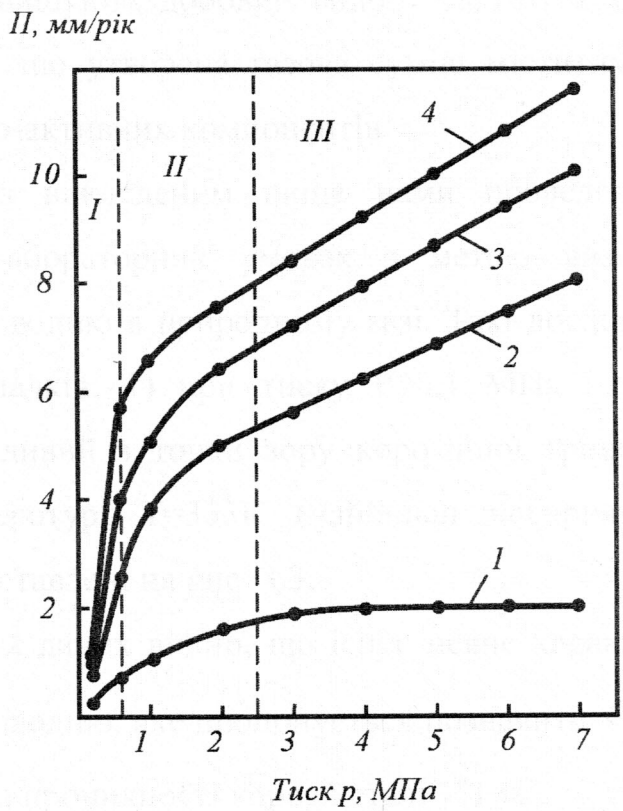


Рис. 3.2. Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від тиску корозійного середовища при температурах: 1–293К; 2–313К; 3–333К;4–353К.

3.1.3. Вплив концентрації сірководню в газі на корозійну проникність трубної сталі.

Газові поклади Західної України містять досить високий вміст сірки (до 0,985%), що значно ускладнює їхню розробку, видобуток і транспортування газу з точки зору корозійного захисту обладнання. Окрім того, спалювання такого газу негативно впливає на довкілля. Специфічність хімічного складу малих газових родовищ Західної України поряд з їхніми незначними запасами (до 2,6 млн.м^3) роблять видобуток газу в цьому регіоні економічно невигідним. З метою ефективного і безпечного використання газу цих родовищ висунута ідея змішування корозійно-активного газу малого родовища з газом, який транспортується магістраллю [27]. Оскільки середньодобові витрати очищеного газу через магістральний газопровід на два порядки перевищують добовий видобуток газу з малого родовища, то цілком зрозуміло, що утворена газова суміш міститиме тільки незначний домішок корозійно-активних компонентів.

У зв'язку з викладеним вище нами проведені експериментальні дослідження в лабораторних умовах з метою визначення допустимої концентрації сірководню в природному газі. Такі дослідження здійснені для двох крайніх випадків: 1) при тиску P=0,1 МПа і температурі T=293K (найбільш сприятливий з точки зору корозійної тривкості), 2) при тиску P=7МПа і температурі T=353K (найбільш несприятливий). Результати випробувань представлені на рис. 3.3.

З наведених даних видно, що існує певне характеристичне значення концентрації сірководню, яке пропонується позначити $C^S_{H_2S}$. Воно відповідає різкому зростанню проникності корозії сталі 17Г1С.

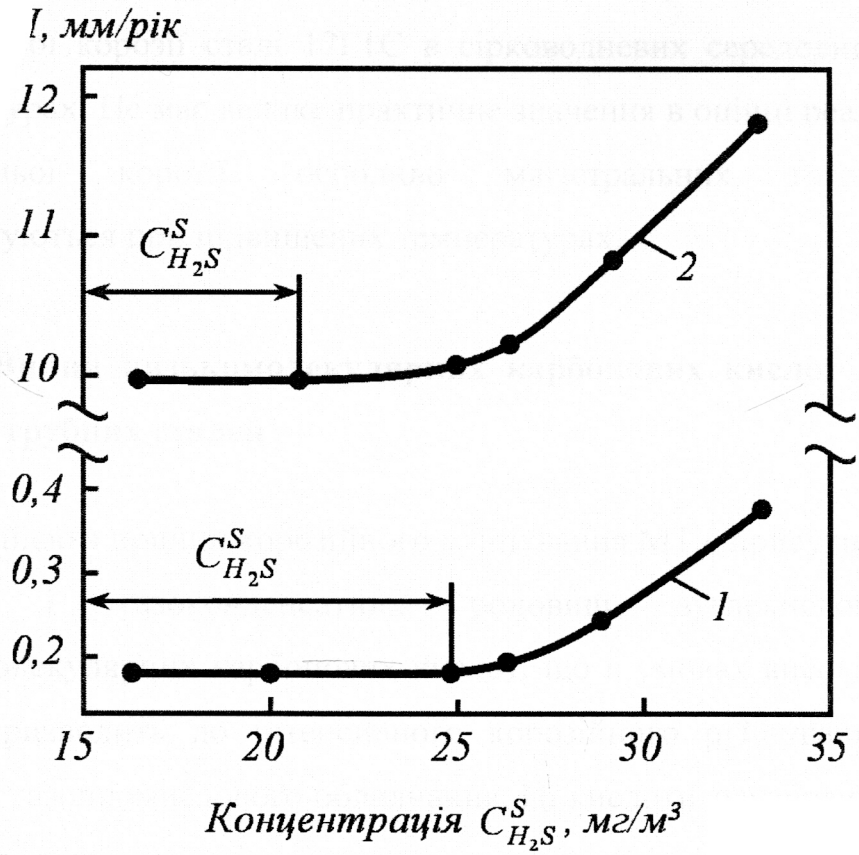


Рис. 3.3. Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від концентрації сірководню в природному газі:

1–при тиску Р=0,1МПа і температурі Т=293К;

2 – при Р=7МПа і Т=353К.

При значенні $C_{H_2S} \le C^S_{H_2S}$ параметр П практично не змінюється. Є всі підстави стверджувати, що параметр $C^S_{H_2S}$ - це характеристика системи „матеріал-сірководневе середовище", яка має тенденції змінюватися залежно від концентрації сірководню в природному газі, температури та тиску корозійного середовища.

Отримані результати підтверджують наведені в літературі допустимі значення концентрації сірководню в природному газі [С]=20мг/м^3.

Отже, нами отримані конкретні кількісні характеристики інтенсивності внутрішньої корозії сталі 17Г1С в сірководневих середовищах при різних температурах. Це має велике практичне значення в оцінці реальної небезпеки внутрішньої корозії, особливо магістральних газопроводів, які експлуатуються при підвищених температурах.

3.2. Вплив низькомолекулярних карбонових кислот на вуглекислу корозію трубних сталей

Однією з причин корозійного руйнування МТ є присутність в продукції газових і газоконденсатних родовищ вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот, що в умовах високих температур і тисків призводить до інтенсивного корозійного руйнування внутрішньої поверхні газопромислового обладнання. Ці кислоти зустрічаються повсюдно, причому в продукції свердловин газоконденсатних родовищ вміст їх значно вищий, ніж на газових. Встановлено, наприклад, що конденсаційні води ряду родовищ Північного Кавказу характеризуються невисокою мінералізацією та наявністю в них розчиненого CO_2 і органічних кислот, кількість яких коливається в широкому інтервалі, а в окремих випадках досягає 500 мг/л і вище [37, 64]. Також показано, що із збільшенням глибини залягання пласта вміст кислот в конденсаційній воді зростає, причому оцтова кислота складає приблизно 50...90% від суми досліджуваних кислот. Однак, вивченню ступеня впливу карбонових кислот на корозію металів трубопроводів присвячено порівняно невелику кількість робіт. Встановлення дії органічних кислот і CO_2 дасть можливість, окрім оцінки їх ролі, запланувати і застосувати дієві заходи для боротьби з корозійним руйнуванням обладнання. До того ж, вони зумовлюють інтенсивну внутрішню корозію, ступінь впливу якої можна оцінити тільки на основі методів внутрішньотрубного діагностування, які є, як уже відзначалося, дуже дорогими.

Враховуючи вищевикладене, в даному підрозділі наведені результати експериментів [73] з кількісного визначення залежності швидкості корозії трубної сталі 17Г1С від дії низькомолекулярних карбонових кислот індивідуально та спільно з вуглекислотою при різних температурах і тисках. Досліджували зразки, вирізані з труби сталі 17Г1С у стані поставки (нормалізовані). Методика досліджень наведена в другому розділі (підрозділ 2.2).

3.2.1. Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від концентрації агресивних компонентів конденсованих вод, температури та тиску.

Аналіз результатів досліджень, проведених з низькими значеннями концентрації іонів йоду і брому (1...10 мг/л), величини яких відповідають їх вмісту в конденсаційних водах, показав, що при відсутності кисню в розглянутому агресивному середовищі вказані іони активізують корозійний процес в незначній мірі (на 3...4%), величиною якої можна практично знехтувати. Цей висновок поширюється і на обладнання Богородчанського підземного управління зберігання газу, в конденсаційних водах якого виявили близько 3 мг/л іонів брому, а іони йоду були практично відсутні.

Встановлено, що розвиток корозійного процесу починається, коли вміст карбонових кислот у водній фазі досягає свого певного критичного значення за відповідних експлуатаційних умов. Як приклад, на рис. 3.4 показано, що розвиток корозійного процесу сталі 17Г1С починається, коли вміст оцтової кислоти у водній фазі досягає 20 мг/л при температурі 313К. При 353К інтенсифікація процесу протікає при меншій концентрації оцтової кислоти – 15мг/л.

З наведених даних видно, що, як і у випадку залежності проникності корозії сталі 17Г1С від концентрації сірководню в природному газі (див пункт 3.1.3), існує певне характеристичне значення концентрації оцтової кислоти у водній фазі, яке пропонуємо позначити $C^{S}_{CH_3COOH}$. Воно відповідає різкому зростанню проникності корозії сталі 17Г1С. При значеннях

$C_{CH_3COOH} \leq C^S_{CH_3COOH}$ параметр П практично не змінюється. Є всі підстави стверджувати, що параметр C_{CH_3COOH} - це характеристика системи „матеріал - середовище", яка має тенденції змінюватися залежно від концентрації оцтової кислоти у водній фазі, експлуатаційних умов (наприклад, температури).

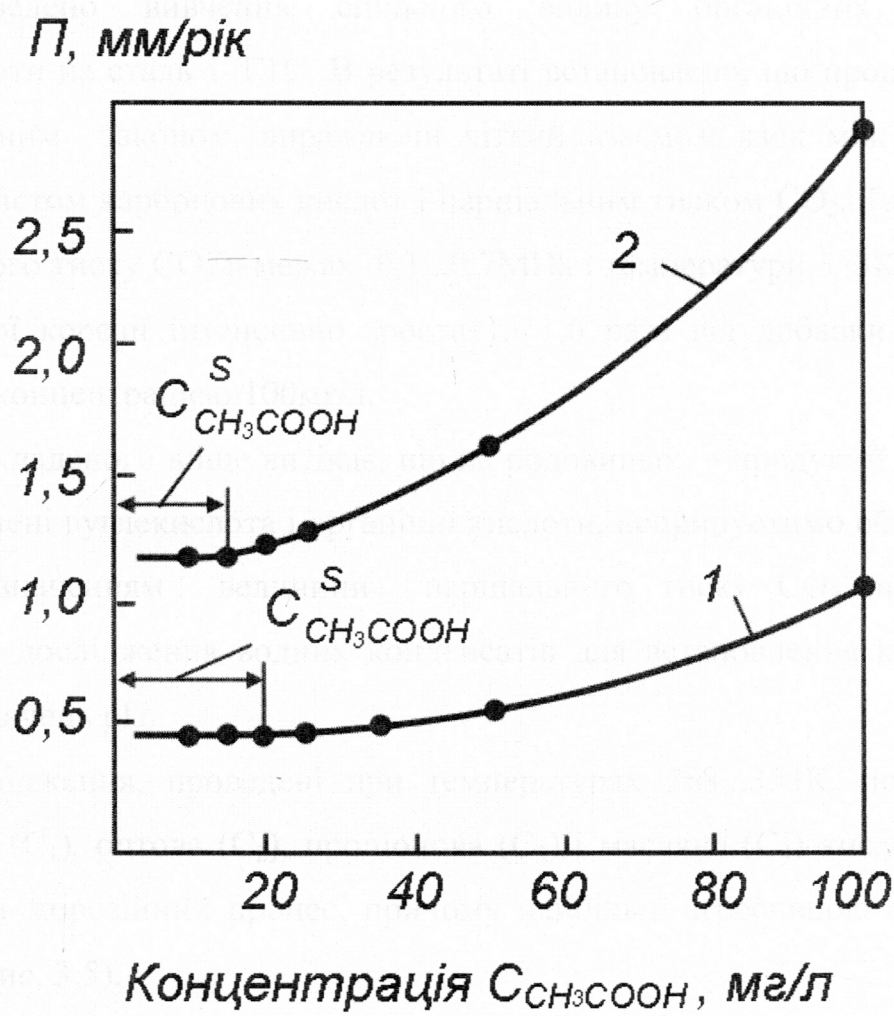


Рис. 3.4. Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від концентрації оцтової слоти при тиску Р=0,1 МПа та температурах 313К(1) і 353К(2).

Відзначимо, що аналогічний результат нами отриманий в роботі [21], де запропоновано новий параметр для оцінки процесів корозії, що є певним характеристичним значенням концентрації сірководню $C^S_{H_2S}$, з досягненням якого відбувається різке зростання швидкості корозії сталі 17Г1С.

Проведено вивчення спільного впливу органічних кислот і вуглекислоти на сталь 17Г1С. В результаті встановлено, що процес протікає за нелінійним законом, виражаючи чіткий взаємозв'язок між швидкістю корозії, вмістом карбонових кислот і парціальним тиском CO_2. Так, в умовах парціального тиску CO_2 в межах 0,1...0,7МПа і температури 353К, швидкість вуглекислої корозії інтенсивно зростає в 1,6 раза від добавки мурашиної кислоти з концентрацією 100мг/л.

З викладеного вище витікає, що на родовищах, в продукції свердловин яких виявлені вуглекислота і органічні кислоти, неприпустимо обмежуватись тільки визначенням величини парціального тиску CO_2, а необхідно проводити дослідження водних конденсатів для встановлення концентрації кислот і значень pH.

Дослідження, проведені при температурах 288...353К, показали, що мурашина (C_1), оцтова (C_2), пропіонова (C_3) і масляна (C_4) кислоти суттєво посилюють корозійний процес, причому найбільш агресивною є мурашина кислота (рис. 3.5).

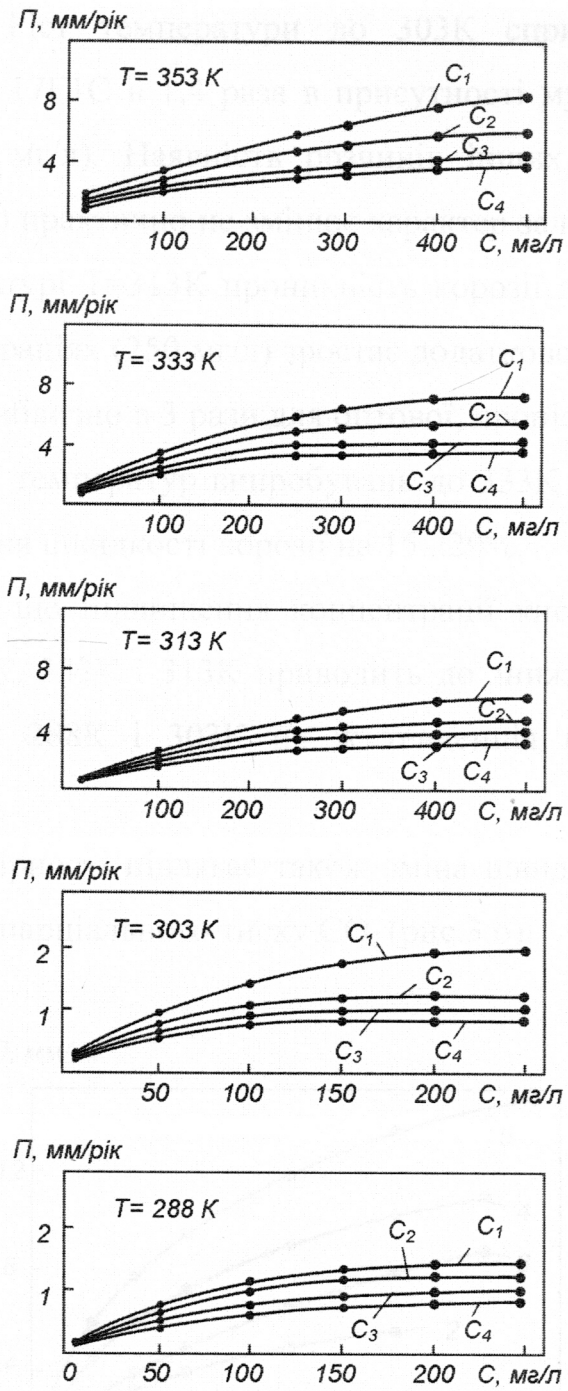


Рис. 3.5. Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від величин концентрації органічних кислот в різних температурних умовах:

C_1 – концентрація мурашиної кислоти;

C_2 – концентрація оцтової кислоти;

C_3 – концентрація пропіонової кислоти;

C_4 – концентрація масляної кислоти.

Ця тенденція спостерігається вже при найнижчій температурі випробувань Т=288К. Ріст температури до 303К спричиняє зростання швидкості корозії сталі 17Г1С в 1,4 раза в присутності мурашиної кислоти (при концентрації 250 мг/л). Наявність розчинів інших кислот (оцтової, пропіонової та масляної) практично не змінює характер залежностей П= f(C). Однак уже при температурі Т=313К проникність корозії в розчинах кислот при ідентичних концентраціях (250 мг/л) зростає додатково ще в 2,2 раза для мурашиної кислоти і приблизно в 3 рази для оцтової, пропіонової та масляної кислот. Подальший ріст температур випробувань до 333К і 353К приводить до монотонного зростання швидкості корозії на 15...20%.

З рис. 3.5 видно, що підвищення концентрації кислот в розчині до 450...500 мг/л при 353К, 333К і 313К приводить до зниження темпу росту швидкості корозії. Для 288К і 303К ця ж тенденція проявляється при 200...250 мг/л.

Описаній закономірності підлягає також зміна швидкості корозійного процесу при збільшенні парціального тиску CO_2 (рис.3.6).

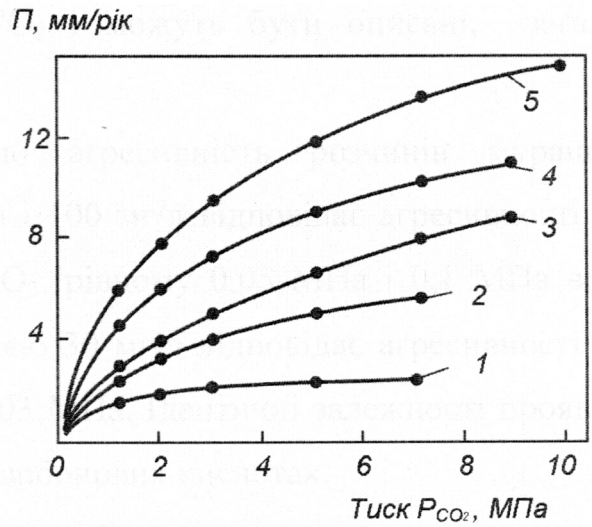


Рис.3.6. Залежності проникності корозії сталі 17Г1С від тиску CO_2 при температурах:

1 –288К; 2 – 303К; 3 – 313К; 4 – 333К; 5 – 353К.

З підвищенням тиску CO_2 швидкість корозії має тенденцію до зростання. Однак, інтенсивність цього зростання в значній мірі залежить від температури корозійного середовища. Так, при температурі 288К ріст тиску CO_2 викликає несуттєве зростання корозійної проникності сталі. Ця тенденція спостерігається до 2 МПа. Якщо при зростанні тиску від 2 МПа до 5 МПа проникність корозії збільшується приблизно в 1,3 рази, то подальший ріст тиску CO_2 практично не впливає на зміну швидкості корозії. Випробування при більш високих температурах (криві 2 – 5 на рис. 3.6) показали інтенсивніший ріст швидкості корозії залежно від зростання тиску в агресивному середовищі. Слід відзначити ще одну загальну тенденцію: швидкість корозії найбільш інтенсивно зростає практично за лінійним законом зі збільшенням парціального тиску CO_2 до 0,45 МПа, а потім темп процесу дещо знижується. Ця закономірність спостерігається при всіх досліджуваних температурах агресивного середовища.

З аналізу рис.3.5 і рис.3.6 можна зробити висновок, що залежності швидкості корозії від концентрації мурашиної та інших кислот в діапазоні температур 288...353К мають такий же характер, що і залежність від парціального тиску CO_2 і можуть бути описані, загалом, нелінійними законами.

Встановлено, що агресивність розчинів мурашиної кислоти з концентрацією 30 мг/л і 100 мг/л відповідає агресивності вуглекислоти при парціальному тиску CO_2, рівному 0,05 МПа і 0,1 МПа відповідно; оцтової кислоти з концентрацією 30 мг/л відповідає агресивності вуглекислоти при парціальному тиску 0,03 МПа. Ідентичні залежності проявляються і в інших низькомолекулярних карбонових кислотах.

Визначено вплив карбонових кислот з концентрацією 250 мг/л на корозію сталі в середовищі високомінералізованої води (Cl^- = 79 г/л) при температурах 313....393К і тиску CO_2 0,7 МПа.

Встановлено, що абсолютна величина корозії при спільному впливі іонів хлору і органічних кислот значно вища, ніж у випадку впливу одного

компонента (іонів хлору). Найбільш інтенсивний розвиток корозії спостерігався в температурному інтервалі 353...373К. Вище і нижче вказаних границь корозійний процес заповільнюється. Зменшення швидкості корозії з підвищенням температури понад 373К пояснюється швидким висиханням поверхні металу [57].

3.2.2. Встановлення залежності між агресивними компонентами карбонових кислот і швидкістю корозії сталі 17Г1С.

З метою встановлення залежності між агресивними компонентами та швидкістю корозії (П) для різних температурних умов отримані статистичні моделі. В основу статистичного моделювання корозійного процесу покладений багатофакторний регресійний аналіз, результатом якого є отримання емпіричних формул, що відображають ступінь взаємозв'язків і вплив окремих факторів (x) на результативну ознаку – швидкість корозії (П).

Для визначення інтенсивності корозії використовуються дані визначення агресивності компонентів. Моделлю служить рівняння регресії другого порядку з врахуванням взаємозв'язків факторів x[42]:

$$П = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + ... + a_nx_n + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + ... + a_{nn}x_n^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \\ + ... + a_{1n}x_1x_n + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + ... + a_{2n}x_2x_n + ... + a_{n\text{-}1,n}x_{n\text{-}1}x_n .$$

Його застосування повністю виправдане, оскільки зміна, наприклад, наявності мурашиної кислоти посилює дію парціального тиску CO_2 на корозію, крім того, що сама зміна концентрації кислот виявляє безпосередній вплив на швидкість корозії. Зв'язки між П, факторами x – парціальним тиском (P_{CO_2}) і концентрацією кислот (C_1 - C_4) є чіткими. Кожен з діючих факторів характеризується певною, властивою тільки йому, імовірністю дії. Для відповідних температурних умов ці моделі мають такий вигляд:

T= 353K

$$П = 0.266 + 0.115(95.7P_{CO_2} - 0.329P_{CO_2} \cdot C_1 + 0.015C_2 + 0.00001C_3 \cdot C_4 + 0.006C_4); \quad (3.1)$$

T=333K

$$П = 0.180 + 0.115(115.9P_{CO_2} - 109P^2_{CO_2} - 0.058C_1 + 0.00008C_2^2 + 0.0045C_4); \quad (3.2)$$

T=313K

$$\Pi=0.150+0.115(5.155P_{CO_2}-0.032C_1+0.040C_2-0.005C_3+0.0043C_4+187.1P_{CO_2}^2-0.814P_{CO_2}\cdot C_1+ \\ +0.032P_{CO_2}\cdot C_2-0.34P_{CO_2}\cdot C_4+0.0001C_1^2+0.0005C_1\cdot C_2-0.00003C_1\cdot C_4-0.00028C_2^2); \quad (3.3)$$

T=303 K

$$\Pi=0.097+0.115(19.7P_{CO_2}-0,001C_1+0.001C_2-0,021P_{CO_2}\cdot C_2); \quad (3.4)$$

T=288K

$$\Pi=0.063+0.115(15.1P_{CO_2}-0.8P_{CO_2}^2-0.13\cdot C_1+0.001C_2+0.11P_{CO_2}\cdot C_1-0.11P_{CO_2}\cdot C_2). \quad (3.5)$$

З їх допомогою, знаючи величини факторів впливу, можна заздалегідь оцінити виникнення та розвиток корозії у вказаних температурних умовах.

Проведемо порівняння розрахункової величини проникності корозії з отриманою експериментальним шляхом. Для цього приймемо вміст органічних кислот і парціальний тиск CO_2, характерні для одного з родовищ Краснодарського краю (дані наведені в таблиці 3.1) [64].

Таблиця 3.1

Порівняння розрахункової величини проникності корозії з фактичною

№ п/п	Температура, К	P_{CO_2}, МПа	Вміст органічних кислот, мг/л				Проникність корозії, мм/рік	
			C_1	C_2	C_3	C_4	фактич.	розрах.
1	353	0,54	80	130	20	15	4,58	4,81
2	333						3,43	3,35
3	313						2,95	3,05
4	303						1,22	1,16
5	288						0,55	0,53

Дані таблиці показують на задовільну збіжність фактичних і розрахункових результатів.

3.3. Оцінка експлуатаційного окрихчення трубної сталі

Одночасно з вимірюваннями гравіметричним методом для дослідження механізму корозії, викликаної органічними кислотами індивідуально і спільно з вуглекислотою, проводились вимірювання електродних потенціалів і фіксувалися поляризаційні криві. Отримані результати показують на зміщення потенціалу в позитивний бік при збільшенні концентрації органічних кислот у розчині, як індивідуально, так і спільно з вуглекислотою. Напруга катодної реакції послаблюється. Таким чином, процес корозії сталі 17Г1С в системах вода–вуглекислий газ–органічні кислоти протікає з водневою деполяризацією. Це може викликати окрихчування сталі. Тому були проведені випробування зразків розтягом в автоклаві.

Встановлено, що в діапазоні температур 288...393К збільшення тиску вуглекислоти (від 0,1 МПа до 1,1 МПа) і концентрації органічних кислот (від 100 мг/л до 300 мг/л) не погіршує міцнісні характеристики сталі. Проте, при 373...393К в цих же умовах міра окрихчення сталі дещо зросла. Так, відносне видовження (δ_5) зразків зменшилося з 26% до 24% (на 7%), а відносне звуження (ψ) з 55% до 43% (майже 22%). Отже, відносне звуження показало себе більш чутливим до окрихчуючої дії корозійного середовища, ніж відносне видовження.

В результаті досліджень автора видно, що проблема забезпечення роботоздатності тривало експлуатованих МТ не може зводитись лише до врахування можливого корозійного ураження поверхні труб. Тому останнім часом гострими стали й аспекти деградації сталі в результаті внутрішньої корозії труб [92] , що спричиняє спад її механічних властивостей [120] після приблизно 30 років експлуатації. Встановлено [92], що корозійна деградація сталі найбільш інтенсивна в нижній частині труби, що пов'язано з дією „донної" води. Експериментами на водневу проникність виявлено [126], що експлуатована сталь з нижньої частини труби характеризується порівняно з

вихідним станом суттєвою мікропошкодженістю (як частками водню), що пов'язують з сумісною дією абсорбованого металом водню та тривалого механічного навантаження.

Експлуатаційна деградація металу підтверджена і різким зниженням ударної в'язкості, в тому числі зварного з'єднання [120], хоч корозійний чинник спеціально не розглядався і диференціація труби на верхню та нижню частини не проводилась.

Відзначимо, що результати, аналогічні нашим, отримані в роботах, виконаних у фізико-механічному інституті НАН України під керівництвом доктора технічних наук, проф. Никифорчина Г.М. при вивченні закономірностей внутрішньої корозії труб магістральних нафтопроводів. Так, випробування сталі 10ГС у вихідному стані та після 28 років її експлуатації на магістральному нафтопроводі показали різке її окрихчення; найбільш чутливим показником цього ефекту було відносне звуження ψ [30].

В роботі [92] розглядалась проблема оцінки працездатності та залишкового ресурсу магістрального нафтопроводу „Кременчук – Херсон" у зв'язку з виявленими корозійними пошкодженнями внутрішньої поверхні трубопроводу. Вважають [97], що електрохімічна природа корозії сталі в нафтовому середовищі зумовлена присутністю води.

Для дослідження були вирізані котушки труб на 12-му і 14-му км нафтопроводу. Досліджували зразки, вирізані з труб сталі 17Г2С після 28 років експлуатації та у вихідному стані (контрольна труба у стані поставки). Фазовий склад зразків визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3,0; ідентифікація за картками картотеки JCPDS-ASTM [135].

Вся внутрішня поверхня труби була покрита шаром парафінистих відкладень різної товщини. Після зняття цього шару у вирізках з верхнього фрагмента труби („верх") виявлено численні точкові дефекти (піттінги) глибиною 0,9 – 0,12 мм та декілька виразок площею 0,78-0,84 мм^2, а у вирізках з нижнього фрагмента труби („низ") на фоні чисельних піттінгів глибиною 0,04-0,08 мм спостерігали великі виразки площею 0,5-2,5 мм^2.

Усереднена стосовно 28 років експлуатації швидкість локальної корозії у верхньому фрагменті труби становила 0,006 мм/рік, тоді як у нижньому – 0,09мм/рік. Це наштовхнуло авторів роботи [92] провести дослідження корозії фрагментів труб в „донній" воді.

Максимальні швидкості корозії у модельному середовищі, що імітує „донну воду", спостерігаються при експонуванні зразків протягом семи діб (таблиця 3.2). Модельний розчин „донної" води готували збовтуванням однакових об'ємних частин води і нафти. Суміш відстоювали та відділяли воду.

Таблиця 3.2

Вплив температури модельного водного середовища на швидкість корозії зразків нафтопроводів

Матеріал	Температура, Т,К	Глибинний показник П, мм/рік
Вихідний стан	293	0,27
	313	0,86
	333	1,41
„Верх"	292	0,45
	313	1,04
	333	1,48
„Низ"	292	0,58
	313	1,21
	333	1,79

Найменші швидкості корозії при всіх температурах спостерігали для вихідного матеріалу, а найбільше кородують зразки з нижніх фрагментів труби.

Таким чином, можна стверджувати про наявність „старіння" матеріалу в процесі його експлуатації.

Відзначимо, що на трубах газопроводів подібні дослідження не проводились.

Тому для проведення наших експериментів були вирізані спеціальні ділянки (котушки) з труб сталі 17Г1С після 29 років їх експлуатації з газопроводу „Долина-Ужгород" на кордоні Івано-Франківської та Закарпатської областей. Зразки для корозійних досліджень виготовляли із верхнього („верх") і нижнього („низ") фрагментів робочої та контрольної труб. За модельне середовище слугувала „донна" вода з обладнання Богородчанського виробничого управління підземного зберігання газу. Результати експерименту представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Вплив температури модельного водного середовища на швидкість корозії зразків газопроводів

Матеріал	Температура, Т,К	Глибинний показник П, мм/рік
Вихідний стан	293	0,32
	313	0,98
	333	1,57
„Верх"	293	0,57
	313	1,22
	333	1,63
„Низ"	293	0,64
	313	1,33
	333	1,92

З порівняння таблиць 3.2 і 3.3 видно, що глибинний показник проникності П для зразків газопроводу був дещо вищий, ніж зразків нафтопроводу. Однак тенденція, яка свідчить про наявність „старіння"

матеріалу, була спільна: найменші швидкості корозії мав вихідний матеріал, а найбільші – зразки з нижніх фрагментів труби.

Якщо вважати, що напружений стан металу є результатом лише тиску перекачуваного середовища по трубі, то суто механічний чинник не слід брати до уваги при поясненні різниці в ступені деградації різних фрагментів труби. Можна припустити, що така різниця пов'язана з наводнювальною дією „донної" води. Адже відомо [127], що наводнювання конструкційних сталей, підсилене дією механічних напружень, тим більше, циклічного характеру, сприяє деградації механічних властивостей матеріалу. Як виявилось, така деградація може стосуватись і корозійних властивостей і в такий спосіб також негативно впливати на працездатність трубопроводу.

3.4. Висновки

1. Підвищення температури сірководневих газів до 350К призводить до різкого росту інтенсивності корозії сталі 17Г1С при робочому тиску 0,1 МПа. В інтервалі температур 280...313 К проявляється лінійна залежність, де зростання швидкості корозії найбільш інтенсивне. Так, при підвищенні температури агресивного середовища від 293 К до 313 К швидкість корозії зросла в 3,2 рази. Максимального значення корозійна проникність досягає при температурі близько 350 К. При подальшому підвищенні температури швидкість корозії суттєво зменшується, що пояснюється швидким висиханням поверхні металу.

Збільшення тиску сірководневих газів також сприяє росту швидкості корозії. Найбільш інтенсивно вона зростає при підвищенні тиску до 0,5 МПа. Встановлено, що характер цих залежностей досить складний. Перш за все, він залежить також і від температури корозійного середовища. Так, при кімнатній температурі 293 К ріст тиску приводить до несуттєвого зростання корозійної проникності сталі. Якщо при зростанні тиску з 2 МПа до 3 МПа проникність корозії збільшується в 1,2 раза, то подальший ріст тиску практично не змінює швидкість корозії. Найбільш інтенсивно корозійні

процеси протікають при тисках більше 0,5 МПа і підвищених температурах (313 К...353 К).

Запропоновано та обґрунтовано новий параметр для оцінки процесів корозії, що є певним характеристичним значенням концентрації сірководню $C^S_{H_2S}$, з досягненням якого відбувається різке зростання швидкості корозії сталі 17Г1С. Цей параметр є характеристикою системи „матеріал-сірководневе середовище", яка має тенденції змінюватися залежно від концентрації сірководню в природному газі, температури та тиску корозійного середовища.

2. Показано, що в діапазоні температур 288...353 К вуглекислотна корозія сталі 17Г1С в значній мірі визначається дією мурашиної, оцтової, пропіонової та масляної кислот, що містяться у водному конденсаті, причому найбільш агресивною є мурашина кислота.

В результаті вивчення спільного впливу органічних кислот і вуглекислоти на корозію сталі 17Г1С встановлено, що процес протікає за нелінійним законом, виражаючи чіткий взаємозв'язок між швидкістю корозії, вмістом карбонових кислот, температурою випробувань і парціальним тиском CO_2. Так, в умовах парціального тиску CO_2 в межах 0,1...0,7 МПа і температури 353 К швидкість вуглекислої корозії інтенсивно зростає в 1,6 раза від добавки мурашиної кислоти з концентрацією 100 мг/л. Ріст температур випробувань приводить до зростання швидкості корозії, досягаючи максимуму при 353 К.

Показано, що підвищення концентрації карбонових кислот в розчині до ~500 мг/л при 313 К, 333 К і 353 К приводить до зниження темпу росту швидкості корозії та її стабілізації. Для 288 К і 303 К ця ж тенденція проявляється при 200...250 мг/л.

Запропоновано новий параметр для оцінки процесів корозії, що є певним характеристичним значенням концентрації карбонових кислот C^S, з досягненням якого відбувається різке зростання швидкості корозії сталі 17Г1С. Так, нижня границя концентрації оцтової кислоти у водній фазі

досягає 20 мг/л при 313 К; вище цієї границі корозія сталі активно посилюється.

3. Встановлено, що величини концентрації іонів йоду та брому (1...10 мг/л), які відповідають їх вмісту в конденсованих водах, за відсутності кисню в агресивному середовищі практично не активізують корозійний процес. В той же час абсолютна величина корозії при спільному впливі іонів хлору і органічних кислот значно вища, ніж у випадку впливу одного компонента (іонів хлору). Найбільш інтенсивний розвиток корозії спостерігався в температурному інтервалі 353...373 К.

4. Аналіз результатів експериментальних досліджень з визначення міри окрихчення сталі в умовах, аналогічних промисловим показав, що при дії оцтової кислоти, взятої в межах від 100 мг/л до 300 мг/л і парціального тиску CO_2 в межах 0,1...1,1 МПа при температурах до 393 К міцнісні характеристики сталі 17Г1С не погіршувались. Проте відносне видовження (δ_5) зразків зменшилося з 26% до 24% (на ~ 7%), а відносне звуження (Ψ) з 55% до 43% (майже 22%). Отже, відносне звуження показало себе найбільш чутливою характеристикою до окрихчуючої дії корозійного середовища.

5. Для відповідних температурних умов вперше отримані статистичні моделі, які з точністю ±5% дозволяють чисельно визначити міру дії парціального тиску вуглекислого газу та концентрації карбонових кислот на корозійну проникність сталі 17Г1С.

5. Аналізом літературних даних і власних експериментальних досліджень встановлено, що визначальною причиною корозійних пошкоджень внутрішньої поверхні є наявність так званої „донної" води. Виявлено відмінність між корозійною тривкістю в „донній" воді трубної сталі 17Г1С, яка не експлуатувалась, та сталі після 29 років експлуатації. Понижена корозійна тривкість верхніх фрагментів труби і, особливо, нижніх є наслідком експлуатаційного старіння (деградації) трубної сталі.

РОЗДІЛ 4

Мікроелектрохімічна неоднорідність зварних з'єднань трубопроводів при різних видах термічної обробки

Потенційними причинами утворення тріщин у магістральних нафтогазопроводах, що створюють технічний ризик, є переважно технологічні дефекти зварювання [88]. За даними досліджень [109] відмови зварних з'єднань на трубопроводах становлять 50%, а після 5...7 років експлуатації вони можуть зрости до 80%.

Практика експлуатації зварних конструкцій показує, що корозійне руйнування, як правило, локалізується в зоні зварного з'єднання. Це пов'язано, перш за все, з високою неоднорідністю різних ділянок поверхні зони зварного з'єднання, що виникає в процесі зварювання в зв'язку з впливом різних теплофізичних, металургійних факторів, хімічного та фазового складу металу [36].

З метою усунення цих недоліків в роботі [56] пропонується при зварюванні трубопроводів, по яких транспортують газ із вмістом сірководню, застосовувати термообробку. Однак, який вид термообробки при цьому буде найбільш оптимальним тут не вивчалося. Оскільки це питання не підіймалося й в інших дослідженнях, то воно на сьогодні є дуже актуальним.

Відзначимо, що до основних видів неоднорідності зварного з'єднання за класифікацією [93] відносять такі:

1) структурно-хімічна макронеоднорідність і мікронеоднорідність металу. Макронеоднорідність пов'язана з наявністю литого металу шва, зони термічного впливу з серією перехідних структур і основного металу. Мікронеоднорідність пов'язана з наявністю зерен, границь зерен, фаз включень в межах кожної зони зварного з'єднання.

2) неоднорідність напруженого стану, викликана нерівномірним розподілом залишкових напружень.

3) геометричну неоднорідність, пов'язану з наявністю дефектів форми шва та концентраторів напружень.

Для контролю якості зварного шва після зварювання та його стану в процесі експлуатації використовують ультразвукову і кольорову дефектоскопію, які, даючи характеристику дефектності шва, не дозволяють визначити електрохімічну гетерогенність поверхні та , відповідно, схильність конструкції до корозійного руйнування.

В зв'язку з розробкою родовищ природного газу з підвищеним вмістом сірководню при виготовленні обладнання особливого значення набуває оцінка схильності до корозійного руйнування зварних з'єднань в наводнених середовищах, однією з основних характеристик якої є електрохімічна гетерогенність поверхні. Тому в даному розділі роботи наведені результати досліджень автора з встановлення мікроелектрохімічної неоднорідності зварних з'єднань трубопроводів, що контактують із сірководневим середовищем, при різних видах термічної обробки [63,72].

Зразки зварного з'єднання виготовляли з листової сталі 20ЮЧ, з V-подібною підготовкою кромок. Дані про хімічний склад сталі та її механічні властивості наведені в підрозділі 2.1.

Ця сталь була вибрана у зв'язку з тим, що вона широко застосовується для виготовлення обладнання, в тому числі труб, що працюють в сірководневих середовищах. Легування сталі алюмінієм підвищує корозійну стійкість сталей, особливо при підвищених температурах. На поверхнях таких виробів утворюються щільні оксидні плівки, здатні захистити обладнання від корозійного руйнування.

4.1. Вибір режимів зварювання, термічної обробки та сірководневого електроліту

З'єднання отримували ручним електродуговим зварюванням електродами УОНИ -13/55∅5 – УД1, які попередньо прогартовували при температурі 560 К протягом 1 години. Сила струму складала 210 А. Джерелом живлення слугував випрямляч зварний типу ВКС-500-1.

Хімічний аналіз показав, що до складу металу шва входять такі елементи: 0,11% C, 0,90% Mn, 0,45% Si; 0,027% S; 0,025% P; 0,05% Ni; 0,06% Cr.

Зварні з'єднання підлягали різним видам термічної обробки, за описаними нижче режимами.

1) Відпал при 1190К, витримка 2 години – поширений вид термічної обробки зварних з'єднань.

2) Високий відпуск (930К), витримка 2 години – також широко поширений вид термічної обробки зварних з'єднань.

3) Нормалізація при 1190К і високий відпуск (990К), витримка 2 години – вид термічної обробки, розроблений в МІНГ ім. І.М. Губкіна, який забезпечує підвищення стійкості сталі проти сульфідного розтріскування [58].

При дослідженні процесу сульфідного розтріскування електроліт повинен ініціювати цей вид руйнування. Доцільно також, щоб продукти корозії, які утворюються при взаємодії металу з електролітом, могли розчинятися, не забивали кінчик мікроелектроду і не перешкоджали спостереженню за поверхнею металу під мікроскопом. Електроліт NACE (0,5% CH_3COOH + 5% NaCl і 3г/дм^3 H_2S), який широко використовується для оцінки схильності до сульфідного розтріскування сталей для обладнання нафтової та газової промисловості [125], не забезпечив можливості проведення мікроелектрохімічних вимірювань. Це пов'язано з наявністю в його складі значної кількості хлористого натрію, який є добре дисоціюючою

сіллю, що приводить до різкого збільшення електропровідності та зменшення різниці електродних потенціалів структурних складових. В результаті мікроелектрохімічних вимірювань нами експериментально був підібраний такий склад сірководневого електроліту: 0,05% CH_3COOH + 0,6 г/дм^3 H_2S.

4.2. Вивчення розподілу різниці електродних потенціалів і мікротвердості у зварному шві при різних видах термічної обробки.

На рис.4.1 представлені графіки розподілу різниці електродних потенціалів і мікротвердості в зварному з'єднанні, підданому різним видам термічної обробки. З представлених залежностей видно, що найбільш сприятливим видом термообробки, який забезпечує мінімальну електрохімічну неоднорідність, є відпал (криві 1, 1′). У вихідному стані (криві 4, 4′) значення електродного потенціалу металу шва та зони перегріву більш від'ємні, ніж основного металу, а в зоні плавлення – позитивніші. Максимальна електрохімічна неоднорідність зварного з'єднання у вихідному стані складає близько 50 мВ.

Метал шва є анодом відносно основного металу. Однією з причин анодності шва є підвищений, порівняно з основним металом, вміст марганцю та кремнію, які утворюються при розкисленні металу шва за рахунок феромарганцю та феросиліцію, що входять до складу фтористокальцієвого покриття зварних електродів УОНИ-13/55. До складу металу шва входить 0,90% марганцю і 0,45% кремнію. Електродний потенціал марганцю в два рази від'ємніший за електродний потенціал заліза [32]. Кремній, суттєво відрізняючись від заліза за будовою електронної оболонки, розчиняючись у фериті, спотворює кристалічну гратку, підвищуючи тим самим вільну енергію поверхні металу шва і розблагороджуючи його електродний потенціал.

Перевага відпалу перед іншими видами термообробки підтверджується також характером розподілу мікротвердості в зоні зварного з'єднання.

твердість металу шва дещо нижча за твердість основного металу, що пояснюється вигоранням вуглецю і підтверджується даними хімічного аналізу.

Метал шва має литу дендритну структуру, покращену повним відпалом. Залишкові напруження в зоні термічного впливу знімаються, метал одержує рівномірну структуру. В результаті підвищується в'язкість і пластичність основного металу та перехідної зони.

При нормалізації з наступним високим відпуском (криві 2,2′) характер зміни різниці електродних потенціалів і мікротвердості аналогічний відпалу і відрізняється від нього тільки кількісно. Це пов'язано з тим, що підвищена швидкість охолодження при нормалізації дає можливість отримати дрібнозернисту структуру. Основний метал і метал шва одержується більш твердим, але менш пластичним, ніж при відпалі. Високий відпуск після нормалізації сприяє зняттю залишкових напружень і забезпеченню благотворного поєднання міцності та пластичності зварного з'єднання. При цьому на кривих різниці електродних потенціалів і мікротвердості відсутні різкі перепади в зоні термічного впливу, характерні для зварного з'єднання у вихідному стані.

Високий відпуск не приводить до зміни структурного стану зон зварного з'єднання порівняно з вихідним, а забезпечує тільки зняття залишкових напружень [93]. У зв'язку з цим така термічна обробка несуттєво змінює неоднорідність властивостей зварного з'єднання порівняно з вихідним (не термообробленим) станом (криві 3, 3′).

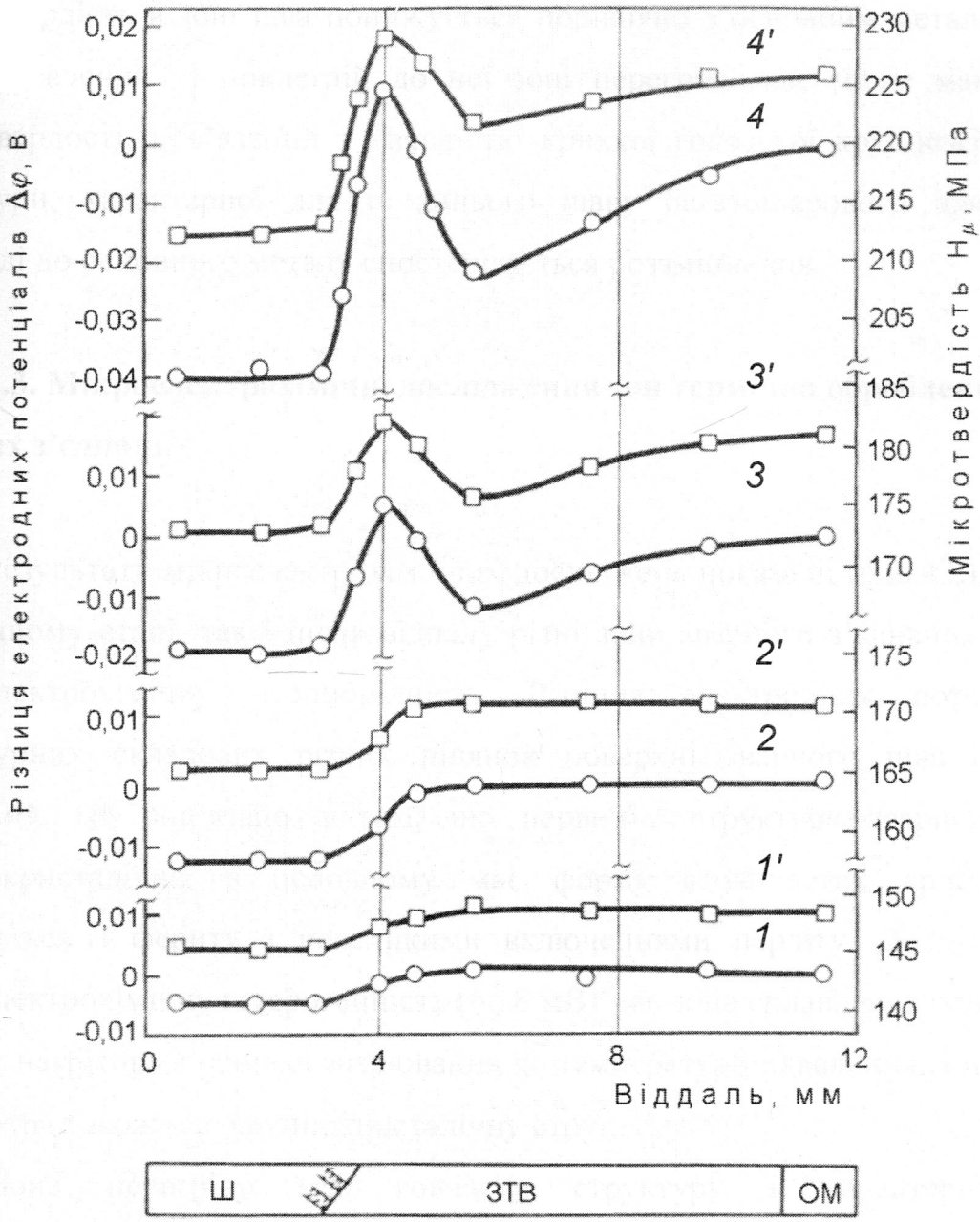


Рис.4.1. Розподіл різниці електродних потенціалів (1–4) і мікротвердості (1′– 4′) у зварному з'єднанні при різних видах термічної обробки (Ш- шов; ЗВТ – зона термічного впливу; ОМ – основний метал):

1, 1′ – відпал;

2, 2′ – нормалізація і високий відпуск;

3, 3′ – високий відпуск;

4, 4′ – вихідний стан

Твердість в зоні шва понижується порівняно з основним металом, а в зоні сплавлення і прилеглій до неї зоні перегріву має місце максимум мікротвердості, пов'язаний з наявністю крихкої голчастої крупнозернистої структури, характерної для останнього шару багатошарового шва. При переході до основного металу спостерігається роззміцнення.

4.3. Мікроелектрохімічні дослідження зон термічно оброблених зварних з'єднань

Результати мікроелектрохімічних досліджень показали (рис.4.2), що як у вихідному стані, так і після відпалу різні зони зварного з'єднання мають мікроелектрохімічну неоднорідність. Різниця електродних потенціалів структурних складових різних ділянок поверхні зварного шва складає 10...13мВ. Це пов'язано з тим, що первинна структура зварного шва крупнокристалічна, в основному має форму стовпчастих кристалів і складається з фериту з невеликими включеннями перліту. Дещо меншу мікроелектрохімічну гетерогенність (6...8 мВ) має зона сплавлення основного металу, нагрітого в процесі зварювання до температури плавлення, з металом шва, котра також має крупнокристалічну структуру.

Зона перегріву має голчасту структуру і характеризується максимальною (близько 17 мВ) мікроелектрохімічною гетерогенністю порівняно з металом шва і основним металом. В основному металі сульфідні включення мають сферичну форму і він характеризується незначною мікроелектрохімічною гетерогенністю (близько 3..4 мВ). Встановлено, що в результаті відпалу відбувається суттєве зменшення мікроелектрохімічної гетерогенності поверхні зварного з'єднання. В різних зонах вона знаходиться приблизно на однаковому рівні і складає 4...5 мВ.

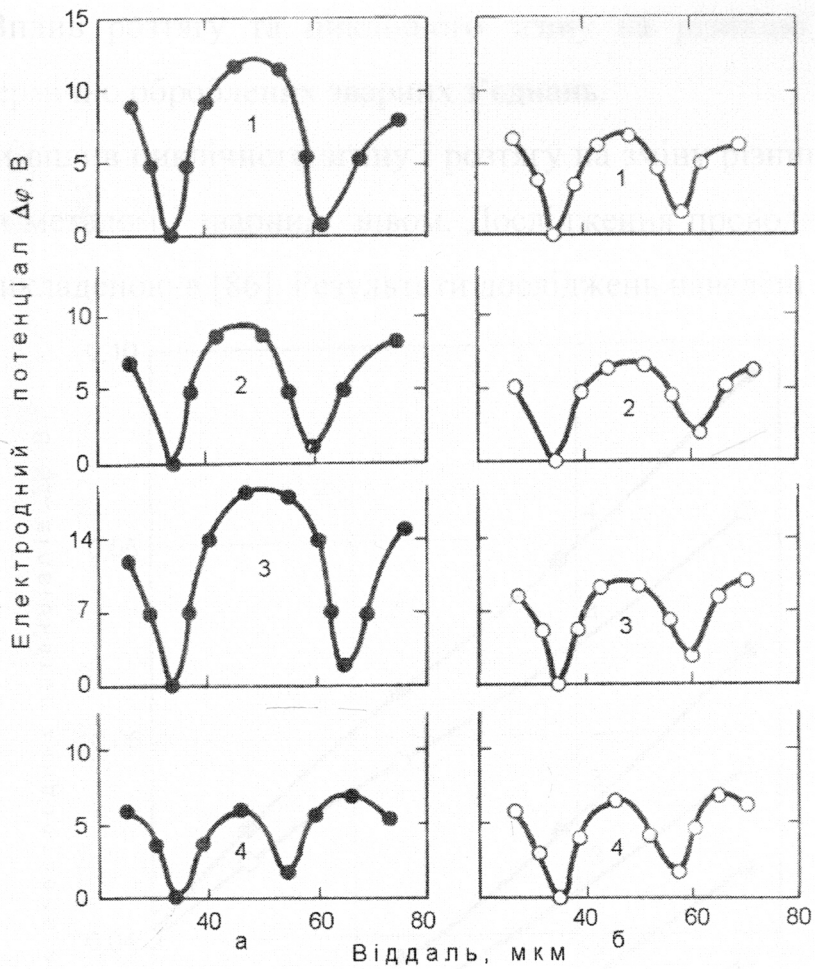


Рис. 4.2. Розподіл мікроелектродних потенціалів у різних зонах зварного з'єднання:

а – вихідний стан; б – після відпалу;

1– шов;

2– зона сплавлення;

3– зона перегріву;

4– основний метал

4.4. Вплив агресивних середовищ і механічних навантажень на електрохімічну неоднорідність зварних з'єднань

Зварні конструкції трубопроводів працюють в агресивних середовищах при одночасній дії механічних навантажень, які можуть впливати на електрохімічну неоднорідність зварних з'єднань.

4.4.1. Вплив розтягу та циклічного згину на різницю електродних потенціалів термічно оброблених зварних з'єднань.

Вивчали вплив циклічного згину і розтягу на зміну різниці потенціалів між основним металом і зварним швом. Дослідження проводились згідно з методикою, викладеною в [86]. Результати досліджень наведені на рис.4.3.

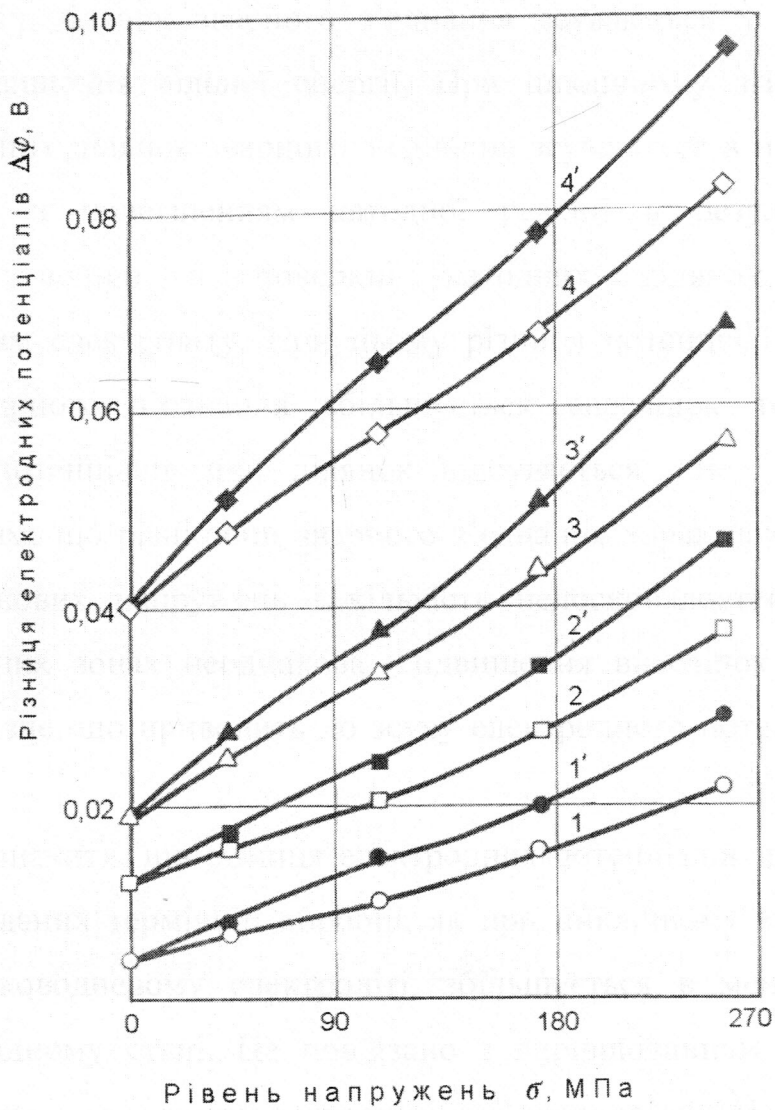


Рис.4.3. Зміна різниці електродних потенціалів зварного з'єднання (основний метал - шов) при розтягу (1-4) і циклічному згині (1′- 4′):

1, 1′ - відпал;

2, 2′ - нормалізація і високий відпуск;

3, 3′ - високий відпуск;

4, 4′ - вихідний стан.

З рисунка видно, що циклічний згин суттєвіше збільшує різницю електродних потенціалів, ніж розтяг зразків, як після термічної обробки, так і у вихідному стані. Із збільшенням рівня напружень при розтягу електродні потенціали всіх ділянок зварного з'єднання зсуваються у від'ємний бік внаслідок підвищення вільної енергії. При циклічному згині електродні потенціали різних ділянок зварного з'єднання зсуваються в позитивний бік, що пов'язано з полегшенням катодної реакції в результаті відводу газоподібного водню з поверхні катодних ділянок інтенсивним перемішуванням електроліту. При цьому різниця потенціалів між різними ділянками зварного з'єднання збільшується внаслідок того, що зсув електродних потенціалів цих ділянок відбувається не однаково. Це обумовлено тим, що різні зони зварного з'єднання характеризуються своїм рівнем залишкових напружень і кількість недосконалостей кристалічної ґратки в різних зонах неоднакова. Підвищення внаслідок цього вільної енергії буде різне, що приводить до зсуву електродного потенціалу в різній мірі.

Слід відзначити, що різниця електродних потенціалів зразків зварного з'єднання, підданих термічній обробці, як при циклічному згині, так і при розтягу в сірководневому електроліті, збільшується в меншій мірі, ніж зразків у вихідному стані. Це пов'язано з вирівнюванням при термічній обробці як макро- , так і мікроелектрохімічної неоднорідності.

Аналогічні результати були отримані при дослідженні зварних з'єднань із сталі 20 ЮЧ в синтетичній морській воді [87].

4.4.2. Вплив термічної обробки зварних з'єднань на опірність сульфідному розтріскуванню.

Проблема заповільненого руйнування при статичному навантаженні почала вивчатись в 50-і роки минулого століття [133], але своєї актуальності не втратила і зараз.

Відомо, що схильність зварних з'єднань до сульфідного розтріскування залежить від їх міцнісних властивостей, які можуть змінюватися в широкому діапазоні при термічній обробці.

Для встановлення впливу термічної обробки на опірність сульфідному розтріскуванню проводили випробування при одновісному розтягу на зразках із зварним з'єднанням, розміщеним в середній частині зразка, при різних рівнях напружень на установці для мікроелектрохімічних досліджень металів у складно-напруженому стані. Корозійним середовищем слугував електроліт NACE (pH 3,5). За результатами випробувань будували криві статичної водневої втоми (рис.4.4) [59].

Умовна границя статичної водневої втоми зразків, що підлягали відпалу, нормалізації та високому відпуску, високому відпуску і у вихідному стані, складала відповідно 1,05; 0,99; 0,94 і 0,89 від границі течіння основного металу.

Підвищена тривкість зразків до сульфідного розтріскування після відпалу пов'язана з низькою твердістю і високою пластичністю металу. Пониження тривкості до сульфідного розтріскування після нормалізації та високого відпуску, а також після високого відпуску зварних з'єднань пов'язано з тим, що вказані види термічної обробки в меншій мірі понижують твердість різних зон зварного з'єднання порівняно з відпалом.

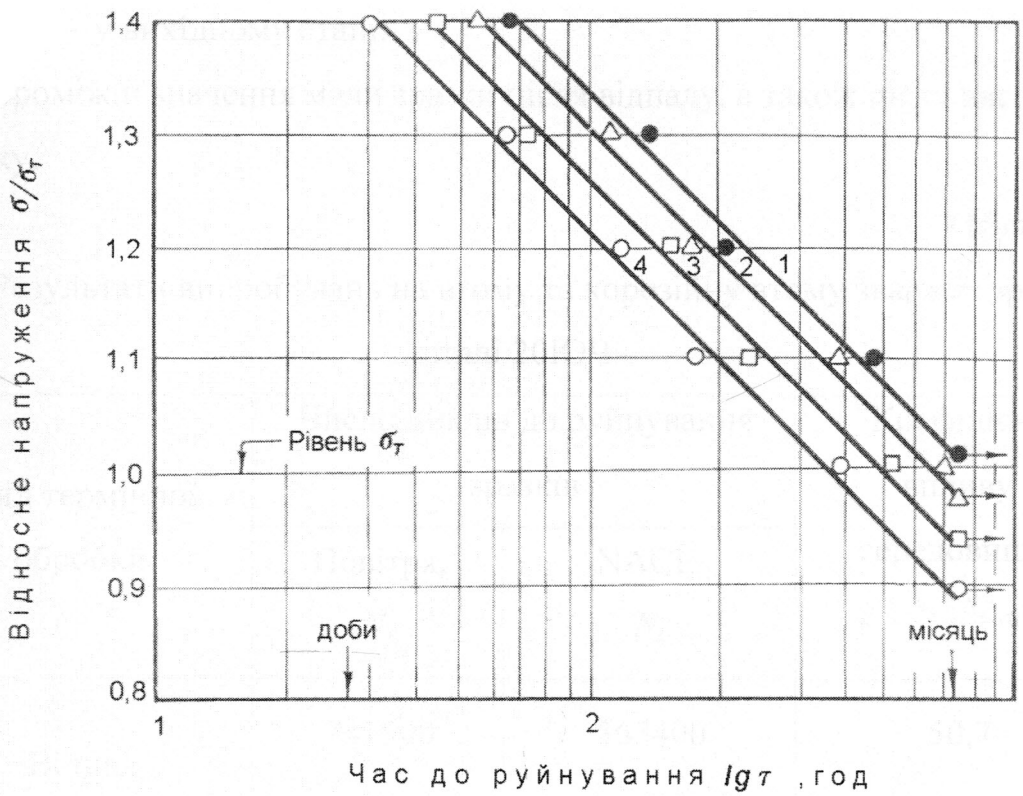


Рис. 4.4. Залежності статичної водневої втоми зварних з'єднань (5% NaCl + 0,5% CH_3COOH + 3г/дм^3 H_2S)

1 - відпал;

2 - нормалізація і високий відпуск;

3 - високий відпуск;

4 - вихідний стан.

4.4.3. Вплив термічної обробки зварних з'єднань на втомну міцність.

Дослідження втоми на повітрі та корозійної втоми в сірководневому електроліті NACE проводились на установці для мікроелектрохімічних досліджень металів при циклічному навантаженні при поперечному згині в одній площині консольних зразків з симетричним циклом напруження 185МПа. Результати випробувань представлені в таблиці 4.1. З таблиці видно, що всі зразки в середовищі руйнувалися при меншому числі циклів навантаження порівняно з випробуваннями на повітрі. Термічна обробка чинить вплив на довговічність зварних з'єднань. Найбільш високу

довговічність мали зразки після нормалізації з високим відпуском, а найменшу – у вихідному стані.

Проміжні значення мали зразки після відпалу, а також після високого відпуску.

Таблиця 4.1

Результати випробувань на втому та корозійну втому зварних зразків зі сталі 20ЮЧ

Вид термічної обробки	Число циклів до руйнування зразків		Коефіцієнт впливу середовища, $K_c = \frac{N_n - N_c}{N_n} \cdot 100\%$
	Повітря, N_n	NACE, N_c	
Відпал	741300	365400	50,7
Нормалізація і високий відпуск	793200	385800	51,4
Високий відпуск	685700	284500	58,5
Без термообробки	562900	218600	61,2

Результати проведених досліджень показують, що шляхом вибору раціональних режимів термічної обробки зварних з'єднань можна керувати електрохімічною гетерогенністю і суттєво підвищувати їх довговічність в сірководневих середовищах. У зв'язку з тим, що відмови зварних з'єднань на трубопроводах різко зростають після 5...7 років експлуатації [88], виникла проблема оцінки їх працездатності та залишкового ресурсу. Тому актуальним напрямком продовження даної роботи є вивчення залежності мікроелектрохімічної неоднорідності зварних з'єднань трубопроводів від часу їх експлуатації. Аналогічні дослідження слід поширити і на інші марки трубних сталей, які мають зараз широке застосування, зокрема, сталь 17Г1С.

4.5. Висновки

1. Вперше вивчено вплив таких видів термічної обробки зварних швів трубопроводів як відпал, нормалізація з високим відпуском і високий відпуск на їх схильність до корозійного руйнування в сірководневому середовищі.

2. Аналізом літературних джерел і власних експериментальних досліджень встановлено, що однією з основних характеристик схильності до корозійного руйнування зварних з'єднань трубопроводів в наведених середовищах є їх мікроелектрохімічна неоднорідність поверхонь, що контактують з сірководневим середовищем.

Хімічний аналіз показав на різницю в складі елементів металу зварного шва та основного металу.

Показано, що електродні потенціали та мікротвердість в різних зонах зварного з'єднання суттєво залежать від структурно-хімічної неоднорідності та режимів термічної обробки, при цьому розподіл електродного потенціалу має характер, аналогічний розподілу мікротвердості.

Найбільш від'ємне значення мав метал шва. Однією з причин роботи шва як анода є підвищений у ньому, порівняно з основним металом, вміст марганцю та кремнію.

Максимальне значення мікроелектрохімічної гетерогенності, порівняно з металом шва і основним металом, має навколошовна зона з голчастою структурою фериту. Меншу гетерогенність має основний метал, модифікований церієм.

3. Всі досліджені види термічних обробок приводять до зменшення як макро- так і мікроелектрохімічної гетерогенності зварних з'єднань і навколошовних зон. При цьому найбільш суттєвий вплив справляв відпал та нормалізація з високим відпуском.

4. З підвищенням рівня напружень при розтягу або циклічному згині різниця електродних потенціалів збільшується, так як зсув потенціалів різних ділянок зварного з'єднання відбувається не в однаковій мірі у зв'язку з тим,

що кількість дефектів кристалічної ґратки в різних ділянках неоднакова і зміна вільної енергії зон буде різна.

При циклічному згині різниця електродних потенціалів зростає суттєвіше, ніж при розтягу, як після термічної обробки, так і у вихідному стані.

Різниця електродних потенціалів зразків зварного з'єдання, підданих термічній обробці, як при циклічному згині, так і при розтягу в сірководневому електроліті збільшується в меншій мірі, ніж зразків у вихідному стані. Це пов'язано з вирівнюванням при термічній обробці як макро-, так і мікроелектрохімічної неоднорідності.

5. Аналогічно змінюється опір сульфідному розтріскуванню в 0,5% CH_3COOH + 3% Na Cl+ 3г/дм^3 H_2S зварних зразків, що підлягали відпалу, нормалізації з високим відпуском, високому відпуску та у вихідному стані, досягаючи, відповідно, 1,05; 0,99; 0,94 і 0,89 від границі течіння основного металу.

Довговічність при циклічному навантаженні в цьому середовищі була також найвищою після нормалізації з високим відпуском і після відпалу.

6.Отже, шляхом вибору раціональних режимів термічної обробки зварних з'єднань трубопроводів можна керувати електрохімічною гетерогенністю і суттєво підвищувати їх довговічність в сірководневих середовищах.

РОЗДІЛ 5

Оцінка тріщиностійкості магістральних трубопроводів

Згідно зі СНіП 2.05.06-85 розрахунки магістральних трубопроводів проводять на основі класичних методів; можливі відхилення їх в несприятливий бік враховуються введенням різних коефіцієнтів перевантаження, запасу міцності тощо [3, 12, 96]. У 2000 році в Україні були введені будівельні норми ВБН В.2.3-00018201.04-2000 „Розрахунки на міцність діючих магістральних трубопроводів з дефектами", де оцінка залишкової міцності магістральних трубопроводів (це, насамперед, оцінка їх здатності чинити опір поширенню тріщин) здійснюється через критичні коефіцієнти інтенсивності напружень (K_{1C}) [66]. Необхідність розробки цих норм викликана такими обставинами:

- відсутністю методичної та нормативної бази щодо експлуатації магістральних трубопроводів за наявності дефектів;
- необхідністю визначення залишкового ресурсу обладнання та подовження термінів експлуатації магістральних трубопроводів;
- впровадженням систем моніторингу та оперативного обліку технічного стану магістральних трубопроводів;
- підвищенням якості експлуатації та збільшення міжремонтного періоду.

Короткочасне поширення тріщин вивчали на нормалізованих зразках, виготовлених зі сталі 17Г1С [69,70]. Вид термообробки відповідає стану матеріалу труби в експлуатації. Зразки вирізали з труби діаметром 1020 мм, товщина стінки 12 мм.

Ескізи зразків, хімічний склад сталі та її основні механічні характеристики а також методика досліджень наведені в другому розділі роботи (підрозділи 2.1, 2.4, 2.5, 2.8, 2.10).

Дослідження були проведені в присутності робочих середовищ і широкому діапазоні температур: від 77К до 373К.

5.1. Вплив температури випробувань на величину в'язкості руйнування трубної сталі 17Г1С

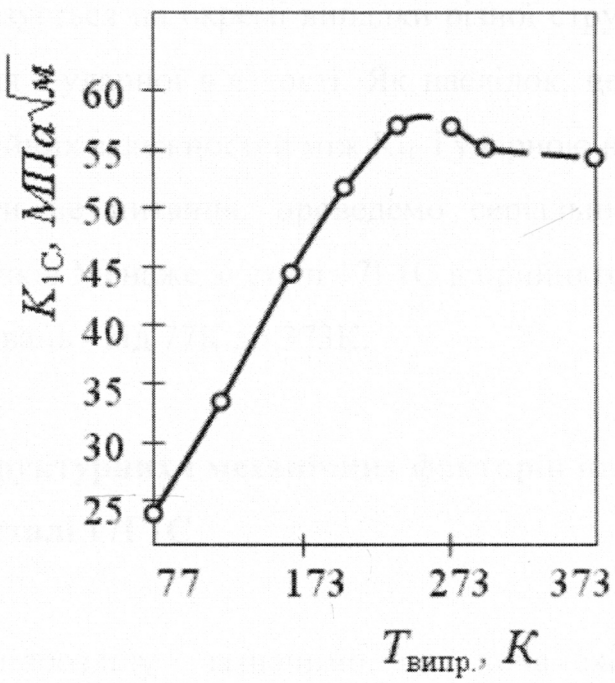


Рис. 5.1. Зміна характеристик в'язкості руйнування нормалізованої сталі 17Г1С залежно від температури випробувань.

Як видно з рисунка 5.1, з підвищенням температури випробувань значення K_{1C} різко зростають. Однак при $T_{випр} = 240$ К і вище в експерименті не виконуються умови плоскої деформації, тому оцінка K_{1C} стає недостовірною (пунктирні лінії на рисунку 5.1).

В зв'язку з цим слід відзначити, що правомірна оцінка тріщиностійкості трубних сталей вже при кімнатній температурі за показниками критичних коефіцієнтів інтенсивності напружень пов'язана із значними труднощами, так як для них звичайно не виконуються обмеження, що накладаються лінійною механікою руйнування на величину пластичної деформації у вершині тріщини з врахуванням довжини останньої та розмірів досліджуваних зразків. Тому довідникова інформація про K_{1C} для трубних сталей досить обмежена. Враховуючи методичні труднощі при експериментальному визначенні в'язкості руйнування, будівельні норми

дозволяють використання науково обґрунтованих кореляційних залежностей K_{1C} і ударної в'язкості [16,с.6]. Для цього тут розроблена спеціальна методика [16, додаток 2, с.23-24]. Однак у ряді досліджень (наприклад, в роботах [81,85]) вказується на окремі випадки різної структурної чутливості в'язкості руйнування і ударної в'язкості. Як наслідок, це може спричинити порушення кореляційних залежностей між K_{1C} і ударною в'язкістю.

Щоб з'ясувати це питання, проведемо серіальні випробування на ударну в'язкість зразків Менаже зі сталі 17Г1С в прийнятому нами діапазоні температур випробувань - від 77К до 373К.

5.2. Вплив структурних і механічних факторів на характер крихко-в'язкого переходу сталі 17Г1С

На початку підрозділу зазначимо, що, хоча схильність сталі до крихкого руйнування звичайно пов'язують з поняттям холодноламкості. Температура випробувань – це не єдиний фактор, який має вплив на характер руйнування. Останній значною мірою залежить від виду навантаження та структури сталі, яка визначається, перш за все, температурою відпуску та вмістом вуглецю, а також величиною зерна, його орієнтованістю і т.п. На сьогодні відомий цілий ряд методик оцінки чутливості сталей до крихкого руйнування, причому більшість з них базуються на побудові кривих холодноламкості різного типу зразків, у тому числі стандартних зразків Менаже, зразків з нанесеними втомними тріщинами і т.д. Суть цих методик полягає у фіксації крихко-в'язкого переходу (КВП), який оцінюється характером температурної залежності роботи руйнування. З точки зору ефективності використання тієї чи іншої методики важливе значення має характер одержуваної кривої холодноламкості, який визначається її крутизною в інтервалі перехідних температур і висотою порогу холодноламкості (тобто різницею в роботі цілком в'язкого та крихкого руйнувань).

Розглянемо вплив різних видів термічної обробки на характер кривих холодноламкості сталі 17Г1С.

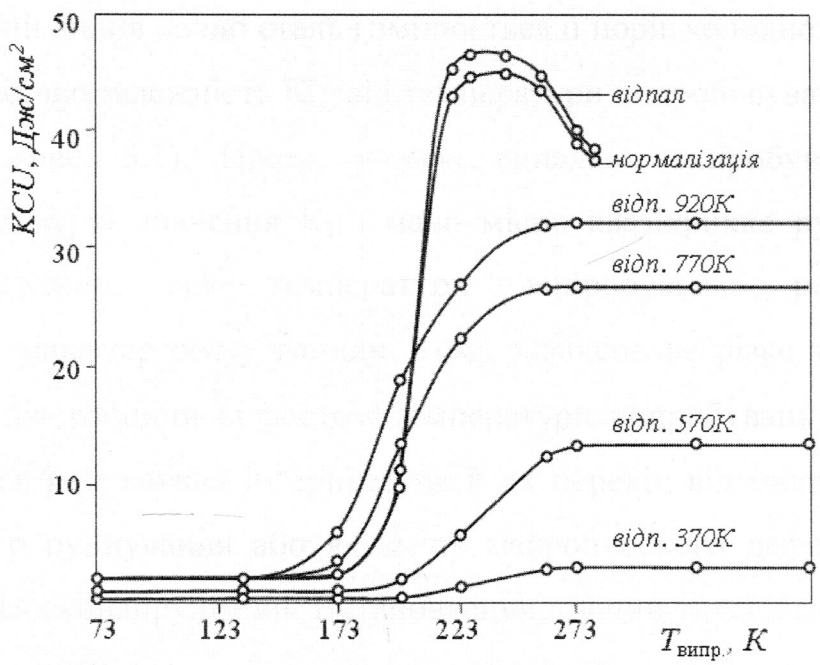


Рис 5.2. Криві холодноламкості сталі 17Г1С після відпалу, нормалізації та гартування з наступним відпуском при різних температурах.

Згідно з рис. 5.2 підвищення температури відпуску приводить до збільшення крутизни кривих холодноламкості та зменшення перехідного інтервалу температур. Сприятлива роль високого відпуску (покращення) порівняно з відпалом і нормалізацією полягає, головним чином, в зсуві області повністю крихких руйнувань у сторону більш низьких температур. Необхідно, проте, пам'ятати, що розглянутий вище характер впливу температури відпуску на хід кривих холодноламкості може бути дещо порушений в певних інтервалах температур, де виникає небезпека міжзеренного відпускного окрихчення.

Зміщення порогів холодноламкості при високих відпусках, відпалі та нормалізації порівняно з низьким відпуском проходить під впливом двох факторів, які мають різний вплив: збільшення пластичності матриці у високо

відпущеному стані зсуває поріг холодноламкості в бік більш низьких температур, а виділення вторинної фази – цементиту - в бік більш високих температур випробувань. Залежно від того, в якій мірі кожен з цих факторів має переважаючий вплив на цю сталь і змінюється її поріг холодноламкості.

Відзначимо, що залежність $К_{1С}$ від температури випробовувань має теж характер КВП (рис. 5.1). Проте, у всіх випадках випробувань (коли одержували достовірні значення $К_{1С}$) мало місце квазікрихке руйнування, оскільки, незалежно від температури випробувань, реалізується макровідривний характер росту тріщин. Тому зафіксоване різке збільшення роботи поширення тріщини (з ростом температури випробувань) в умовах плоскої деформації не можна інтерпретувати як перехід від макрокрихкого до макров'язкого руйнування або як зміну макроплоского деформованого стану на макроплосконапружений. Встановлення причин такої, здавалось би, невідповідності вимагає проведення фрактографічного аналізу мікромеханізму руйнування сталі, що нами було пророблено, а його результат описано трохи нижче.

Порівняння результатів випробувань на $К_{1С}$ і ударну в'язкість (рис.5.1 і 5.2) показали, що в той час, як ударна в'язкість в межах температур від 77К до 173К для нормалізованої сталі 17Г1С залишається на низькому (практично постійному) рівні, то значення $К_{1С}$ зростають у два рази.

Ці дані вступають у протиріччя з методикою визначення $К_{1С}$ за величиною ударної в'язкості, запропонованою в будівельних нормах України [16]. Згідно з останніми, між $К_{1С}$ і ударною в'язкістю існує прямопропорційний зв'язок: з ростом одного параметра збільшується й інший. Така невідповідність викликана тим, що ударна в'язкість визначається в області крихкого руйнування (рис.5.2), а параметр $К_{1С}$ на ділянці переходу від крихкого до квазів'язкого руйнування (рис.5.1).

В'язкість руйнування і ударна в'язкість мають також різну структурну чутливість до величини зерна сталі [81, 85]. З метою вияснення цього питання були проведені випробування на ударну в'язкість нормалізованих

зразків Менаже та з наведеними втомними тріщинами, виготовлених зі сталі 17Г1С з різними величинами зерна.

Частина зразків підлягала аустенітизації при 1143К, а частина – при 1343К. Це дало можливість отримувати різну величину зерна. Зразки, які пройшли аустенітизацію при 1343К , перекладали в піч, де була температура 1143К. Нормалізацію зразків у всіх випадках проводили від 1143К, що забезпечило однакові умови їх охолодження. Середній діаметр зерен дорівнював 0,0093мм(t_a=1143К) і 0,067мм (t_a=1343К).

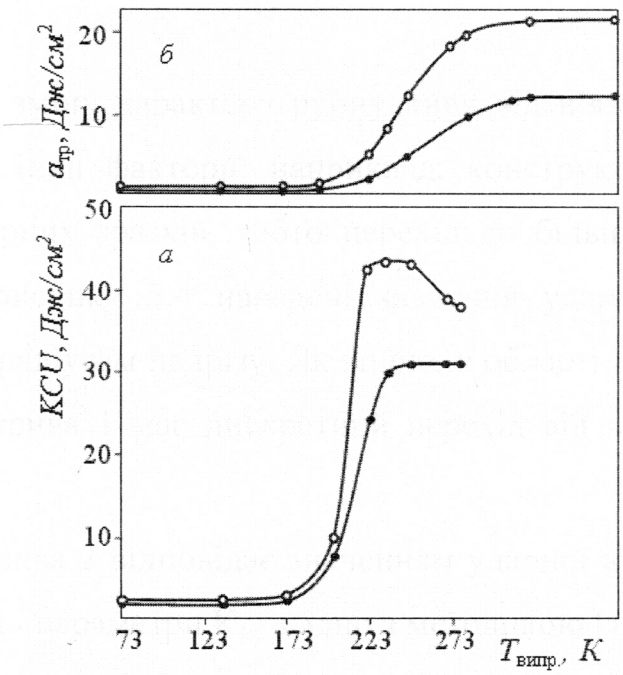


Рис. 5.3. Криві холодноламкості нормалізованої сталі 17Г1С
о – t_a = 1143К; • – t_a = 1343К.

Як випливає з даних, наведених на рис. 5.3, із збільшенням величини зерна верхній та нижній пороги холодноламкості зсуваються в бік більш високих температур, при цьому верхній поріг холодноламкості показав себе більш чутливою характеристикою, ніж нижній. Крутизна кривих холодноламкості падає за рахунок розширення інтервалу перехідних температур і внаслідок зменшення перепаду робіт при в'язкому та крихкому

руйнуванні. Такі явища властиві як температурним залежностям для зразків Менаже (рис. 5.3а), так і для зразків з попередньо нанесеними втомними тріщинами (рис. 5.3б). Отже, збільшення розмірів зерна веде до спаду обох складових ударної в'язкості: роботи зародження – a_3 і роботи поширення – $A_{тр}$ тріщини.

В той же час в роботі [81] встановлено, що значення K_{1C} для сталей із збільшенням зерна залишаються постійними при низьких температурах випробувань, а при кімнатних температурах навіть зростають. Отже, останні результати досліджень свідчать зовсім не на користь запропонованої методики [16].

Непередбачену зміну характеру руйнування від в'язкого до крихкого можуть викликати і інші фактори, наприклад, конструктивні (зменшення радіуса надрізу ударних зразків, тобто перехід до більш жорсткого виду навантаження). На рисунку 5.4 наведені значення ударної в'язкості, які відповідають різним радіусам надрізу. Як видно, в області надрізів з меншим радіусом (< 0,1мм) крива 1 має дискретний перехід від в'язкої до крихкої вітки кривих KCU-ρ.

В той же час крива 2 відповідає значенням ударної в'язкості, за якими можуть бути визначені параметри K_{1C} згідно з методикою [16].

Наведені вище дані підтвердили результати електронно-фрактографічного аналізу. Розглядали зломи на трьох температурних ділянках руйнування: крихкі, нижче нижнього порогу холодноламкості t_x^H; в'язкі, вище верхнього порогу холодноламкості t_x^B; а також в проміжному інтервалі $t_x^H < t < t_x^B$. Вирішення питання про відповідність макро- і мікрохарактеру руйнування можливе тільки за умови правильного вибору ділянок злому, для яких проводиться фрактографічна оцінка.

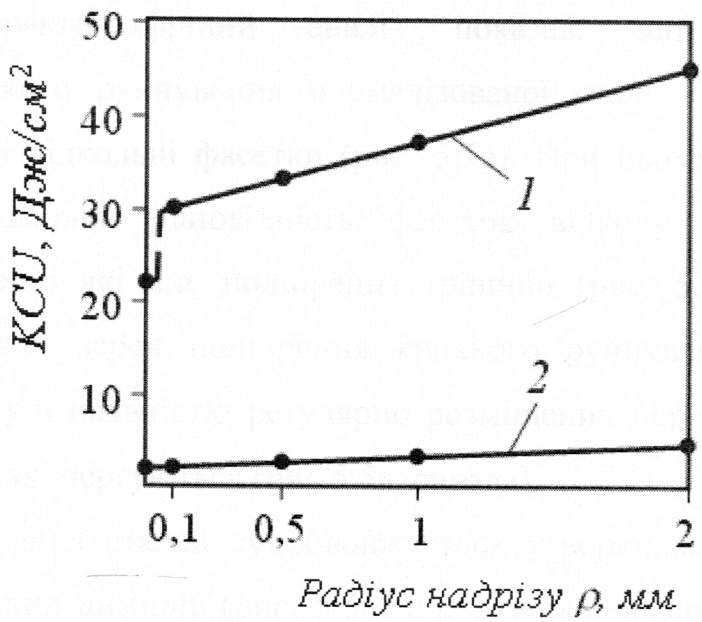


Рис. 5.4. Залежності ударної в'язкості від радіуса надрізу зразків, виготовлених зі сталі 17Г1С:
1 – нормалізована, $T_{випр.}$=293K; 2 – $T_{відп.}$=370K, $T_{випр.}$=203K

Оскільки тип руйнування (крихкий чи в'язкий) визначається умовами поширення тріщини після досягнення нею критичного розміру, в будь-якому зломі необхідно, на наш погляд, розглядати перш за все ті ділянки, від яких починається руйнування, і ділянки, суміжні з ними. Такий прицільно-статистичний аналіз дає можливість більш правильно оцінити зв'язок мікробудови зломів з несучою здатністю матеріалу, ніж огульні статистичні оцінки мікробудови на всьому зломі, включаючи стадії кінцевого доламу.

При температурах $t \geq t_x^B$ зломи мають мікров'язкий характер, оскільки в них спостерігаються тільки димпли та гладкі ділянки в'язкого розшарування. При $t \leq t_x^H$ в зломах мають місце тільки крихкі мікроутворення. Це відкольні фасетки, які, залежно від режиму термообробки та хімічного складу сталей, можуть мати інтеркристалітний або транскристалітний характер. В діапазоні

t_x^H <t< t_x^B вказані ділянки злому мають змішаний характер: тут спостерігаються як крихкі, так і в'язкі мікроутворення.

Електронно-фрактографічний аналіз показав, що у випадку допорогового крихкого руйнування нормалізованої сталі 17Г1С в зломі переважають типові відкольні фасетки (рис. 5.5а). При цьому, як правило, спостерігається розмірна відповідність фасеток відколу з величиною феритних зерен, через які йде поширення тріщини (рис. 5.5а, зліва). На відміну від феритних зерен поширення крихкого руйнування в перліті затруднене у зв'язку з наявністю регулярно розміщених перепон у вигляді пластин цементиту, які чергуються (рис.5.5а, справа).

В'язке руйнування сталей супроводжується утворенням на поверхні злому чітко виражених димплів (рис. 5.5б,в,г). Утворення димплів великих розмірів (рис. 5.5б) пов'язане з коалісценцією мікропустот на ділянках, які переважають в структурі феритних зерен. Поширення в'язкої тріщини через перліт супроводжується утворенням роздріблених димплів (рис. 5.5в), а, у ряді випадків, також великих димплів з характерною інфраструктурою, яка повторює структуру почергово змінюючих в перліті пластин фериту та цементиту (рис. 5.5г).

Викладені вище спостереження про відповідність в'язких і крихких мікроутворень в зломі різним ділянкам кривих холодноламкості поширюється також на випадок порогових температурних залежностей роботи поширення тріщини, зокрема K_{1C} (рис. 5.1). Оскільки порогове збільшення K_{1C} з ростом температури випробувань спостерігається в ряді досліджень, методично беззаперечно коректних, його не можна інтерпретувати як недодержання умов відривного руйнування в плоскодеформованому стані.

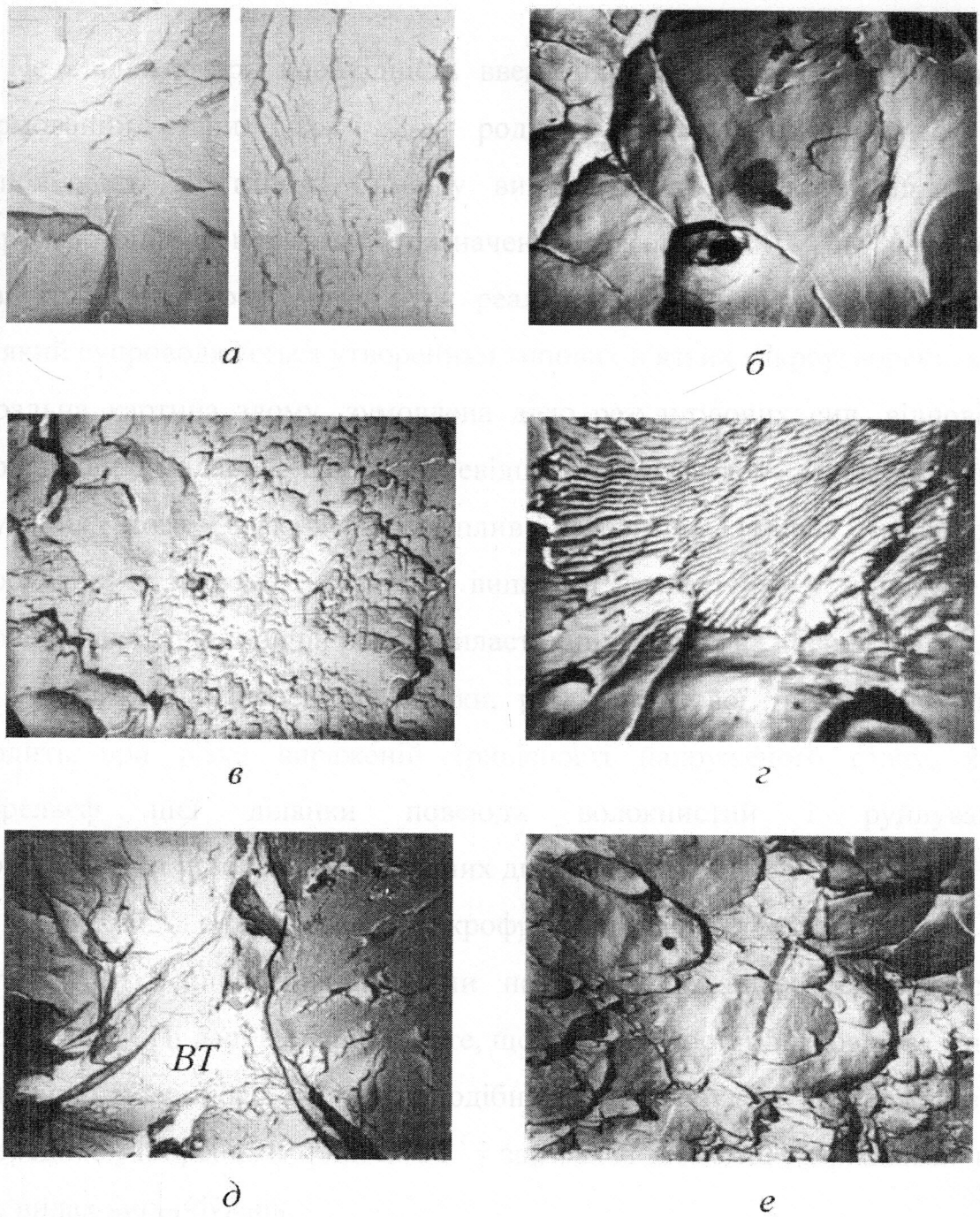


Рис. 5.5. Електронні фрактограми зломів зразків з нормалізованої сталі 17Г1С:

а, б, в, г – ударний згин; д, е – випробування на K_{1C}; а, д – $T_{випр.}$=73К; б, в, г, е – $T_{випр.}$=223К. Х4700.

Це свідчить про необхідність введення уявлень про напружений і деформований стани 1-го і 2-го роду, а також про можливість їх невідповідності за типом. Саме у випадку макрокрихкого відривного поширення тріщини в зразках, призначених для оцінки K_{1C} , на верхньому порозі холодноламкості може бути реалізований мікроплосконапружений стан, який супроводжується утворенням типових в'язких мікроутворень, хоча інтегральна картина злому, зумовлена дією результуючих сил, відповідає макровідриву. Згаданий випадок невідповідності макро- і мікрокартини руйнування може знайти свій вплив на різних умовах механічних випробувань. Зокрема, такий випадок характеризує поширення макровідривної тріщини при розтягу пластичних зразків на ділянці чашки.

У зв'язку з утворенням шийки, ріст початкової тріщини в чашці проходить при різко вираженій тривісності напруженого стану, хоча мікрорельєф цієї ділянки повсюди волокнистий і руйнування супроводжується утворенням відривних димплів.

На рис. 5.5 д,е представлені мікрофрактографічні структури зломів, які характеризують поширення тріщини на різних ділянках температурної залежності K_{1C}. Ці дані свідчать про те, що при наявності однакових за типом кривих холодноламкості має місце подібність в мікробудові зломів у зразках з попередньо утвореними тріщинами і у зразках із зломами, одержаними при інших видах випробувань.

Враховуючи викладені вище результати, слушно знову підняти питання про вивчення кореляційних зв'язків між параметрами K_{1C} та іншими показниками механічних властивостей матеріалів.

5.3. Встановлення кореляційного зв'язку між параметрами K_{1C} та іншими показниками механічних властивостей сталі 17Г1С

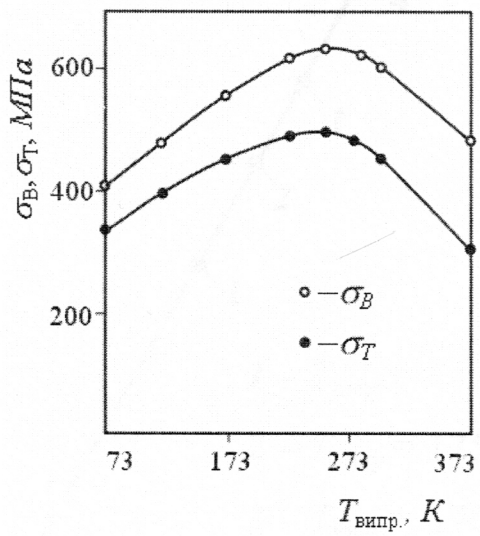


Рис. 5.6. Температурні залежності характеристик міцності нормалізованої сталі 17Г1С.

При випробуваннях на розтяг нормалізованих зразків у сталі 17Г1С запримітили подібний характер температурних залежностей міцнісних характеристик (рис. 5.6) з температурними залежностями K_{1C} (рис. 5.1). Разом з тим, в роботі [65] встановлений тісний взаємозв'язок між співвідношеннями K_{1C}/σ_B і $K_{1C}/(\sigma_B+\sigma_{0,2})$.

Останній представлений на рис. 5.7 для п'яти різних температур випробування. Чотири точки (1, 2, 3 і 4) лягли, практично, на пряму лінію. Відзначимо, що у всіх цих випадках ми одержували коректні величини K_{1C}. Випробування при кімнатній температурі (293К) не дало можливості визначити дійсне значення K_{1C}, а точка 5 (рис. 5.7) має відхилення від прямолінійності.

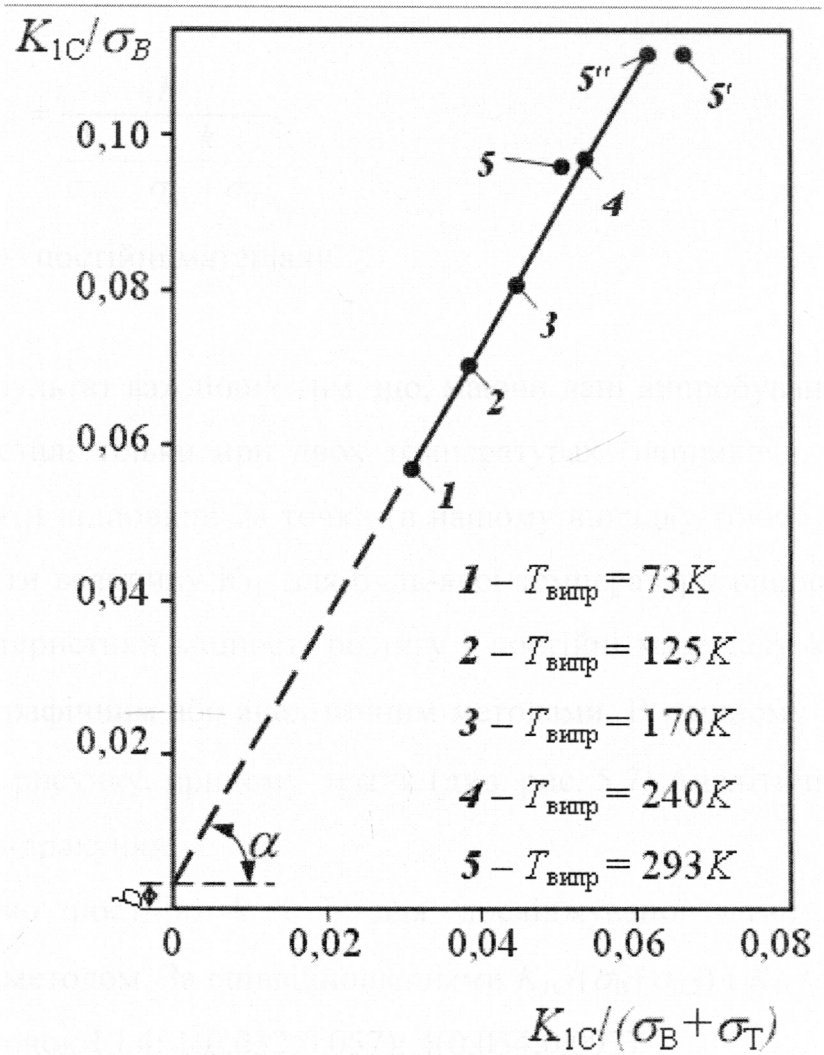


Рис. 5.7. Залежності $K_{1C}/\sigma_B - K_{1C}/(\sigma_B+\sigma_T)$, одержані при різних температурах випробувань нормалізованої сталі 17Г1С.

Отже, з аналізу рис. 5.7 випливає, що в прийнятих координатах дослідні дані достовірних значень K_{1C} задовільно розміщуються вздовж прямої лінії, яка описується рівнянням

$$\frac{K_{1C}}{\sigma_B} = k\frac{K_{1C}}{\sigma_B + \sigma_T} + b.$$

Звідси

$$K_{1C} = \frac{b}{\frac{1}{\sigma_B} - \frac{k}{\sigma_B + \sigma_T}}, \qquad (5.1)$$

де k і b – постійні матеріалу.

Цей результат важливий тим, що, маючи дані випробувань на в'язкість руйнування сталі тільки при двох температурах (наприклад, 73К і 240К), можна з'єднати відповідні їм точки (в нашому випадку точки 1 і 4) прямою лінією і знайти величину K_{1C} для будь-якої температури випробувань, якщо відомі характеристики міцності розтягу і постійні матеріалу k і b. Останні визначають графічним або аналітичним методами. В першому випадку b і α заміряють на рисунку, причому $tg\alpha=k$ (див. рис. 5.7) Аналітичний метод дає більш точні підрахунки.

Знайдемо постійні k і b для досліджуваної нами сталі 17Г1С аналітичним методом. За співвідношеннями $K_{1C}/(\sigma_B+\sigma_{0,2})$ і K_{1C}/σ_B знаходимо координати точок 1 і 4: 1(0,032;0,057); 4(0,054;0,093).

Записавши рівняння прямої, яка проходить через ці дві точки, методами аналітичної геометрії отримали : k=1,636; b=0,0046.

Маючи значення k і b, знайдемо за запропонованою формулою, наприклад, величину K_{1C} для сталі 17Г1С при температурі випробувань 293К. Вона становить 65,7 МПа$\sqrt{м}$. На рис. 5.7 цьому параметру буде відповідати точка 5' , яка все-таки дещо зміщена від прямої вправо, що пояснюється відносно підвищеною пластичністю сталі при цій температурі випробувань. Якщо відзначити на прямій лінії відповідну їй точку 5", то останній буде відповідати значення K_{1C} = 62,7 МПа$\sqrt{м}$. Похибка в підрахунках буде становити 4,87%, що вказує на задовільну точність.

Отже, визначення величини K_{1C} за результатами випробувань на розтяг слід визнати досить перспективним.

5.4. Вплив наводнювання та попереднього пластичного деформування на тріщиностійкість трубопроводів.

Технічна діагностика відповідальних конструкцій, що експлуатуються в умовах сумісної дії статичних і циклічних навантажень та корозійно-агресивних середовищ, є актуальною науково-технічною проблемою, зокрема для визначення ресурсу об'єктів тривалої експлуатації. Численними дослідженнями доведено, що процеси руйнування магістральних нафтогазопроводів під впливом сумісної дії механічних навантажень та корозійних робочих середовищ обумовлені рядом фізико-хімічних локалізованих процесів утворення та розвитку у матеріалі тріщиноподібних дефектів [7, 46, 47]. При цьому, поряд з місцями підвищеної концентрації напружень (отвори, вирізи, щілини та інші технологічні та конструктивні концентратори напружень), ці процеси часто виникають і на гладких деформованих поверхнях, що зумовлено гетерогенністю їх фізико-хімічного стану. Це підтверджено, зокрема, останніми статистичними даними про відмови магістральних нафтогазопроводів [88] , а саме: 50...80 відсотків випадків виходу з ладу нафтогазопроводів (залежно від часу експлуатації) зумовлені первинними корозійно-механічними пошкодженнями та утворенням і подальшим розвитком тріщиноподібних дефектів. Не слід нехтувати можливістю перевантажень (наприклад, при зсувах ґрунтів), які призведуть до пластичної деформації матеріалу в окремих зонах трубопроводу, що також сприяє виникненню тріщин. Це вказує на важливість урахування впливу попереднього пластичного деформування на статичну та циклічну тріщиностійкість трубопроводів [22]. З іншого боку, необхідно зважати і на можливе наводнювання матеріалу в робочих середовищах, передусім у місцях концентрації напружень, що може додатково негативно вплинути на короткочасну та втомну тріщиностійкість і, тим самим, на тримкість трубопроводу. У зв'язку з цим, визначення

характеристик тріщиностійкості в деформованих конструкційних металах у взаємозв'язку з механізмами дії робочого середовища є актуальною науковою та прикладною задачею.

В цьому підрозділі дисертації наведені експериментальні дані з вивчення сумісного впливу наводнювання та попереднього пластичного деформування (ППД) розтягом на опір ростові тріщин в сталі 17Г1С [20.22,115].

Методика експериментальних досліджень представлена в другому розділі роботи (підрозділи 2.1, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9).

5.4.1 Короткочасна тріщиностійкість

Аналіз діаграм навантажень $F - \delta$ свідчив про суттєву пластичну деформацію у вершині тріщини, яка передувала її підростанню, оскільки верхні частини зафіксованих залежностей мали відхилення від лінійності. Отже, геометричні розміри зразків не дозволяли реалізувати руйнування за умов плоскої деформації. Виняток складали лише попередньо деформовані з наступним наводнюванням зразки. Для них вдалося провести оцінку K_{1c}, оскільки діаграми $F - \delta$ мали лінійний характер аж до моменту руйнування зразків. Додаткові перевірки [26, 62] засвідчили коректність застосування підходів лінійної механіки руйнування.

Значення K_C для чотирьох варіантів обробки сталі наведені в таблиці 5.1. Порівняльний аналіз цих значень свідчить, що попереднє пластичне деформування розтягом дещо знизило її короткочасну тріщиностійкість (від 122 до 103 $МПа\sqrt{м}$). Ці результати узгоджуються з висновком [110], що чутливість параметра K_C (K_{1C}) до попередньої пластичної деформації в умовах рівномірного розтягу залежить від здатності матеріалу у вихідному стані до деформаційного зміцнення, яке характеризується відношенням σ_B/σ_T. Короткочасна тріщиностійкість матеріалу знижується тим інтенсивніше, чим більше це відношення.

Таблиця 5.1

В'язкість руйнування сталі 17Г1С

K_C (K_{1C}), $МПа\sqrt{м}$			
Вихідний стан	Після наводнювання	Після ППД	Після наводнювання і ППД
122	57	103	32

У нашому випадку сталь має посереднє зміцнення (σ_B/σ_T =1,4), що й зумовило порівняно невеликий вплив попередньої пластичної деформації на параметр K_C (спад на 15,6%). Результати з ППД отримані співавтором робіт [22,115] Рудком В.П.

Необхідно зважати і на можливе наводнювання матеріалу в робочих середовищах, передусім у місцях концентрації напружень, що може додатково негативно вплинути на короткочасну тріщиностійкість трубопроводів. Так, якщо в'язкість руйнування трубопровідної сталі 17Г1С у вихідному стані становила 122 МПа√м, то після попереднього електролітичного наводнювання її величина стала 57 МПа√м, тобто знизилася у 2,14 раза. Аналогічні випробування попередньо деформованих зразків встановили ще більше падіння $К_С$: від 103 до 32 МПа√м (у 3,2 раза).

Тоді сумарний вплив перевантажень, що привів до пластичного деформування зразків, і наводнювання спричинив до спаду в'язкості руйнування сталі трубопроводу в 3,8 раза – від 122 до 32 МПа√м.

Сильний окрихчуючий ефект від сумарного впливу перевантажень і наводнювання підтверджується тим фактом, що в даному випадку ми могли оцінити в'язкість руйнування металу за критичним коефіцієнтом інтенсивності напружень при плоскодеформованому стані $К_С$.

5.4.2. Циклічна тріщиностійкість

На всіх стадіях розвитку техніки втома конструкційних матеріалів беззмінно залишається однією з головних причин аварійних руйнувань і відмов машин, споруд (у тому числі трубопроводів). Для опису стадії поширення втомної тріщини зараз широко використовується інструментарій і методи механіки руйнування, що базуються на уявленнях про коефіцієнти інтенсивності напружень як основному чиннику, який контролює поширення втомної тріщини. Як показано в першому розділі, кожній довжині тріщини при заданому навантаженні на зразок з тріщиною відповідає певне значення розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень ΔК. Це дозволяє при дослідженні кінетики росту втомної тріщини будувати залежності da / dN від ΔК при заданих умовах навантаження (асиметрії циклу, частоті навантаження тощо). Такі залежності мають важливе значення для аналізу опору матеріалів поширенню втомних тріщин і називаються кінетичними діаграмами втомного руйнування або діаграмами циклічної тріщиностійкості.

Така типова діаграма отримана нами при циклічних випробуваннях трубної сталі 17Г1С (див. рис.5.8).

Попередня пластична деформація розтягом підвищила пороговий розмах ΔK_{th} приблизно в 1,4 раза порівняно з його величиною для вихідного стану матеріалу. З ростом навантаження вплив попередньої пластичної деформації слабне. Коли значення ΔК досягають рівня циклічної в'язкості руйнування, вплив попередньої пластичної деформації повністю зникає.

Для вивчення циклічної тріщиностійкості трубопроводів при наводнюванні спочатку оцінили швидкості росту втомних тріщин у сталі 17Г1С вихідного стану в розчині лугу але без катодної поляризації. Оскільки змін у кінетиці руйнування порівняно з випробуваннями на повітрі не виявили, то можна зробити висновок, що дане середовище не впливає на характер втомного росту тріщин. Отже, можливий вплив на опір ростові втомних тріщин у сталі розчином лугу при катодній поляризації слід пов'язувати тільки з наводнюванням матеріалу.

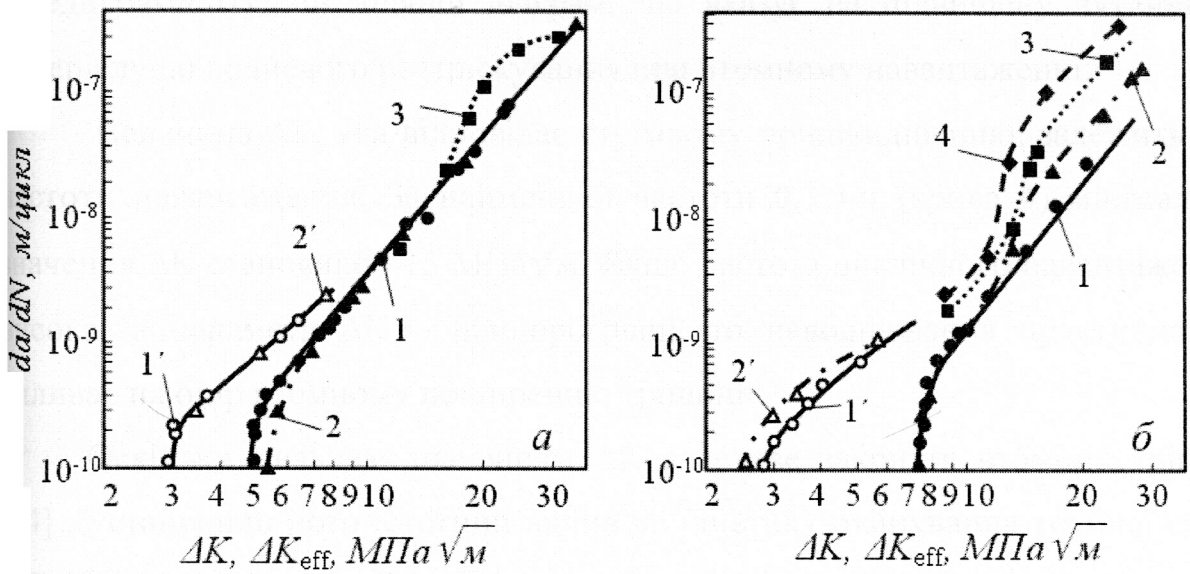


Рис. 5.8. Залежності $da/dN - \Delta K$ (1-4) та $da/dN - \Delta K_{eff}$ (1′,2′) для ненаводнюваної (1, 1′) та наводнюваної (2 ,2′,3, 4) сталі у вихідному стані (*а*) та після попередньої пластичної деформації (*б*):1, 1′,2, 2′-частота навантаження 10Гц; 3 – 1Гц; 4 – 0,3Гц.

* Залежності 1 та 1′ одержані Рудком В.П.

Як видно з результатів експерименту, представлених на рис. 5.8а, наводнювання вихідного матеріалу дещо сповільнює припороговий ріст тріщин за високої частоти та пришвидшує його при більших величинах ΔК і нижчій частоті навантаження. Наведені дані підтверджують висновки роботи [142], що вплив наводнювання на циклічну тріщиностійкість сталі залежить від частоти та розмаху втомного навантаження, а також стану матеріалу (вихідного чи наклепаного).

З рис. 5.8б видно, що наклепаний матеріал набагато чутливіший до наводнювання. Це твердження випливає з встановлених таких двох чинників. По-перше, сильної частотної залежності кінетики руйнування за підвищених навантажень – більша швидкість росту тріщин спостерігається при нижчій частоті. По-друге, зафіксований різкий стрибок швидкості в

середньоамплітудній ділянці діаграм, що вказує на підвищену чутливість матеріалу до водневого розтріскування при втомному навантаженні.

Величина ΔК, яка відповідає стрімкому пришвидшенню, залежить від частоти навантаження. За найменшої частоти 0,3 Гц (крива 4) мінімальне значення ΔК становило ≈13 МПа√м. Якщо частота циклічного навантаження висока, а параметр ΔК – припороговий, то наводнювання практично не впливає на опір втомному поширенню тріщини.

Оскільки низьким значенням ΔК властиве закриття втомних тріщин [84] , установили його істотний вплив на кінетику руйнування трубної сталі 17Г1С у вихідному стані (криві 1,1' на рис. 5.8а). Так, ефективний пороговий розмах $\Delta K_{th\ eff}$ становив 3,1 МПа√м проти номінального ΔK_{th} = 5,1 МПа √м. Наклеп матеріалу практично не позначається на швидкості втомного росту тріщини за даного ефективного розмаху ΔK_{eff} .Отже, відповідальним за позитивний вплив попередньої пластичної деформації на циклічну тріщиностійкість сталі є закриття тріщини[84].

Якщо результати досліджень представити залежно від ефективного розмаху ΔK_{eff} (рис 5.8а, крива 1'), то видно, що наводнювання матеріалу у вихідному стані практично не міняє швидкості припорогового втомного росту тріщини за високочастотного навантаження. Виявлений раніше деякий позитивний вплив наводнювання на швидкість росту тріщини за високих значень ΔК (рис. 5.8а; криві 1,2), зумовлений виключно зростанням закриття втомної тріщини.

Відзначимо, що в газоподібному середовищі водень звичайно зменшує закриття тріщини через відсутність оксидів [139], а в корозійному середовищі можливе навіть посилення закриття тріщини внаслідок збільшення шорсткості її берегів. [136]. Тобто, різні наводнювальні середовища мають своєрідний вплив на закриття втомних тріщин.

Наклепаний матеріал схильний до водневого окрихчення навіть за умов високочастотного навантаження в припороговій ділянці кінетичної діаграми. Однак це нівелюється інтенсифікацією закриття тріщини. Спостерігається

незначний зсув припорогової ділянки діаграми ΔK_{eff} у бік вищих швидкостей росту тріщин (див рис. 5.8б; криві 1', 2'). За підвищених значень ΔК водневе окрихчення виражене яскравіше. В останньому випадку на закриття тріщини можна не зважати, а схильність наводненого матеріалу до водневого розтріскування проявляється дуже яскраво.

Отже, не слід очікувати суттєвого негативного впливу можливих поодиноких перевантажень на тривкість та довговічність досліджуваної сталі трубопроводів на стадії росту тріщин. В свою чергу, можливе наводнювання матеріалу в робочому середовищі здатне істотно підвищити швидкість росту втомної тріщини. Найбільше зменшення конструктивної міцності наводненого матеріалу слід очікувати в місцях концентрації напружень, раніше пластично деформованих. Тут значний градієнт напружень пришвидшує дифузію водню в зону передруйнування, де спостерігається його підвищена концентрація. Наклеп матеріалу робить його сильно чутливим до водневого розтріскування, що особливо небезпечно в умовах довготривалого статичного навантаження, характерного роботі магістральних нафтогазопроводів.

5.5. Висновки

1. Вивчений вплив структурних і механічних факторів на характер крихко-в'язкого переходу при температурних випробуваннях трубної сталі 17Г1С.

Пониження температури відпуску та ріст аустенітного зерна, підвищення гостроти концентратора зразків разом із підвищенням температури холодноламкості приводять до розширення діапазону перехідних температур при одночасному зменшенні перепаду робіт в'язкого та крихкого руйнування.

Чітко виражені круті пороги холодноламкості, пов'язані з реалізацією крихкого руйнування, яке супроводжується утворенням крупних відкольни

фасеток, а також в'язкого руйнування, при якому утворюються завершені димпли. З ростом розмірів димплів робота в'язкого руйнування збільшується.

2. Вивчений характер температурних залежностей K_{1C} і a_{TP} трубної сталі 17Г1С для зразків з тріщиновидними концентраторами. При реалізації порогових температурних залежностей K_{1C}, незважаючи на повсюдний макрокрихкий вид злому, виявлено зміну мікромеханізму від відкольного до димплового.

З підвищенням температури випробувань значення K_{1C} зростають, однак при $T_{випр}$ = 240К і вище не виконуються умови плоскої деформації, тому оцінка K_{1C} стає недостовірною і її визначення проводять на основі кореляційних залежностей K_{1C} і ударної в'язкості.

3. Аналіз літературних даних і наші дослідження показали на окремі випадки різної структурної чутливості в'язкості руйнування і ударної в'язкості, що призводить до порушення кореляційних залежностей між K_{1C} і ударною в'язкістю.

Вперше встановлений кореляційний зв'язок параметра K_{1C} з границями міцності σ_B та течіння σ_T для трубної сталі 17Г1С.

Запропонована методика визначення величини K_{1C} за результатами випробувань на розтяг.

4. Попередня пластична деформація досліджуваної сталі трубопроводу незначно знижує її короткочасну тріщиностійкість і підвищує опір утомного росту тріщин за низької асиметрії циклічного навантаження. Цей вплив зумовлений виключно зміною закриття утомної тріщини.

5. Сумарний вплив попереднього пластичного деформування і наводнювання майже в 4 рази зменшує короткочасну тріщиностійкість трубної сталі 17Г1С. Перехід від руйнування в умовах плоского напруженого стану до руйнування за плоскої деформації свідчить про сильну окрихчувальну дію попереднього пластичного деформування і водню та створює умови достовірної оцінки K_{1C} матеріалу трубопроводу.

6. Можливе наводнювання матеріалу в робочому середовищі здатне істотно підвищити швидкість росту втомної тріщини. Найбільшого зменшення конструктивної міцності наводненого матеріалу можна сподіватися в місцях концентрації напружень, раніше пластично деформованих. Тут значний градієнт напружень пришвидшує дифузію водню в зону передруйнування, де досягається підвищений рівень його концентрації.

7. Наклеп матеріалу робить його сильно чутливим до водневого розтріскування, що особливо небезпечно в умовах довготривалого навантаження. З урахуванням цього чинника довговічність трубопроводу на стадії стабільного підростання утомної тріщини може суттєво зменшитись.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведено обґрунтування та вирішення науково-технічної задачі, яка полягає у встановленні умов виникнення та швидкості поширення внутрішньої корозії промислових і магістральних нафтогазопроводів.

Вдосконалена методика оцінки технічного стану трубопроводів через параметри тріщиностійкості з метою використання отриманих результатів для прогнозування їх ресурсу. При цьому отримані такі основні результати:

1. Показано, що однією з причин корозійного руйнування нафтогазопроводів є наявність в продукції родовищ домішок сірководню, а також вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот, що в умовах високих температур і тисків обумовлює інтенсивну внутрішню корозію. Найбільш інтенсивно корозійні процеси протікають при тисках більше 0,5 МПа і підвищених температурах (313 К...353К). Вивченням впливу агресивних середовищ на внутрішню корозію трубних сталей встановлено, що процес корозії протікає за нелінійним законом, виражаючи чіткий взаємозв'язок між швидкістю корозії, вмістом агресивних домішок, температурою випробувань і тиском. Для відповідних температурних умов вперше отримані статистичні моделі, які з точністю ±5% дозволяють чисельно визначити міру дії парціального тиску вуглекислого газу та концентрації карбонових кислот на корозійну проникність сталі 17Г1С.
2. Запропоновано та обґрунтовано новий параметр для оцінки процесів корозії, що є певним характеристичним значенням концентрації сірководню чи карбонових кислот C^S, з досягненням якого відбувається різке зростання швидкості корозії сталі 17Г1С.
3. Встановлено, що визначальною причиною корозійних пошкоджень внутрішньої поверхні є наявність так званої „донної" води. Виявлено відмінність між корозійною тривкістю в донній воді нової трубної сталі 17Г1С і сталі після 29 років експлуатації. Понижена корозійна тривкість

верхніх фрагментів труби і, особливо, нижніх є наслідком експлуатаційного старіння (деградації) трубної сталі. Найбільш чутливою характеристикою до окрихчуючої дії корозійного середовища показало себе відносне звуження Ψ.

4. Показано, що електродні потенціали та мікротвердість в різних зонах зварного з'єднання суттєво залежать від структурно-хімічної неоднорідності та режимів термічної обробки, при цьому розподіл електродного потенціалу має характер, аналогічний до розподілу мікротвердості. Всі досліджені види термообробки призводять до зменшення електрохімічної гетерогенності зварних з'єднань, при цьому найбільш суттєвий вплив справляв відпал і нормалізація з високим відпуском.
5. Встановлено, що з підвищенням рівня напружень при розтягу або циклічному згині різниця електродних потенціалів збільшується. Аналогічно змінюється опір розтріскуванню в 0,5% CH_3COOH+3%NaCl+3г/дм^3 H_2S зварних зразків, що підлягали відпалу, нормалізації з високим відпуском, високому відпуску та у вихідному стані, досягаючи, відповідно, 1,05; 0,99; 0,94 і 0,89 від границі течіння основного металу. Довговічність при циклічному навантаженні в цьому середовищі була також найбільшою після нормалізації з високим відпуском і після відпалу.
6. На основі механічних випробувань і електронно-фрактографічного аналізу вивчений вплив структурних і механічних факторів на характер крихко-в'язкого переходу трубної сталі 17Г1С. З підвищенням температури випробувань значення K_{1C} зростають і при 240 К і вище не виконуються умови плоскої деформації. Тому оцінка K_{1C} стає недостовірною і для її визначення вперше запропонований кореляційний зв'язок даного параметру з границями міцності σ_B та течіння σ_T трубної сталі 17Г1С. Це дало можливість розробити методику визначення величини K_{1C} за результатами випробувань на розтяг.

7. Встановлений суттєвий спад в'язкості руйнування K_C трубної сталі 17Г1С внаслідок сумарної дії перевантажень трубопроводів і наводнювання. Наводнювання матеріалу у вихідному стані не змінює швидкості припорогового втомного росту тріщини за високочастотного навантаження. Наводнювання попередньо деформованого матеріалу дещо зсуває припорогову ділянку кінетичної діаграми у бік вищих швидкостей росту тріщини. За підвищених ΔK зафіксований різкий стрибок швидкості в середньо12амплітудній ділянці діаграми, який відображає сильну чутливість матеріалу до водневого розтріскування під циклічним навантаженням і може суттєво понизити довговічність трубопроводу з тріщиновидними дефектами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Абдуллин Н. Г., Гареев А. Г. Диагностика и анализ механизма разрушения газопроводов по причине стресс-коррозии // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симпоз. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990. - С. 12-13.
2. Абдуллин И. Г., Гареев А. Г. Коррозионно-усталостная долговечность трубной стали в карбонат-бикарбонатной среде // Материалы П-го Междунар. конгр. "Защита-95". - М., 1995. - 1993. - № 5. - С. 97-98.
3. Айбиндер А.Б., Камерштейн А.Г. Расчет магистральных трубопроводов на прочность и устойчивость: Справочное пособие.–М:Недра, 1982.–344с.
4. Анализ причин разрушения и механизмов повреждаемости магистральных газопроводов из стали 17ГС / Ю. П. Сурков, О. М. Соколова, В. Г. Рыбалко,Л. Ф. Малкова // Физ.-хим. механика материалов. - 1989. - № 5. - С. 9б-100.
5. Андрейкив А.Е. Пространственные задачи теории трещин.–Киев:Наук.думка, 1982.–345 с.
6. Андреюк Е.И., Козлова И.А. Коптева Ж.Б. Исследование микробиологической коррозии магистральных трубопроводов и рекомендации по рациональной защите от нее//Экспресс информ.(ВНИИЭГазпром).–Хим. пром.-сть.–1966.–Вып.2.–С.11–12.
7. Анненков Н.П., Анучкин М.П. Оценка прочности магистральных трубопроводов методами линейной механики разрушения.– Труды ВНИИСТ,1974.–Вып. 30.
8. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. - М.: Металлургия, 1985. - 192 с.

9. Балицкий А. И., Мелехов Р. К., Поляков С. Г. Карбонатная стресс-коррозия магистральных трубопроводов // Ф13.-Х1М. механіка матеріалів.-1997. - № 2.-С.115- 122.
10. Банахевич Ю.В., Кичма А.О., Дзюбин А.Р. Напруження в околі дефектів матеріалу оболонкових конструкцій// Зб. наук. праць. – Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій.– Вип.5.–Львів:Каменяр, 2002.–С.311-315.
11. Білобран Б.С. Наукові основи оцінки напружено-деформованого стану магістральних трубопроводів з урахуванням пластичних деформацій: Автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.15.13/ІФНТУНГ.–Івано-Франківськ, 2004.–32с.
12. Бородавкин П.П., Бердин В.Л. Сооружение магистральных трубопроводов.- М.: Недра, 1987.–471с.
13. Брегман Дж. И. Ингибиторы коррозии.– М.–Л.: Химия, 1966.– 310с
14. Вайнман А. Б., Мелехов Р. К., Смиян О. Д. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления.- Киев: Наук, думка", 1990. - 272 с.
15. Васильченко Г.С. Кошелев П.Ф. Практическое применение механики разрушения для оценки прочности конструкций.–М.: Наука,–1974.– 148с.
16. В.Б.Н. В.2.3-00018201.04-2000. Розрахунки на міцність діючих магістральних трубопроводів з дефектами. – Київ: Держнафтогазпром, 2000. –57с.
7. Влияние металлургических факторов на стойкость сталей против коррозионного растрескивания / В. Н. Поляков, В. В. Романов, Н. Г. Лифшиц и др.// Обзор. информ. Сер. Коррозия и защита сооружений в газовой промышленности. - М.: ВНИИЭгазпром, 1990. - 87 с.
18. Воронин Г. В. Статистика стресс-коррозии на южных газопроводах // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симпоз. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990. -С. 16-17.

19.Вплив водню на механізм сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СК РН) сталей промислових трубопроводів/ В.Ю.Чернов, В.Д Макаренко, Є.І.Крижанівський, Л.С.Шлапак.//Фіз.-хім. механіка матеріалів.– 2003.– №1.–С.121–123.

20.Вплив наводнювання та попереднього пластичного деформування на тріщиностійкість трубопроводів/ Ю.Д. Петрина, О.О. Онищук, Д.Ю. Петрина, І.М. Стоцький.// Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.–Івано-Франківськ.–2003.–№2(7).–С.102–105.

21.Вплив параметрів перекачування сірководневих газів на корозійну тривкість трубної сталі/ Є.І. Крижанівський, Ю.Д. Петрина, В.П. Рудко, О.О. Онищук, Д.Ю. Петрина//Машинознавство. –2003.–№6.–С.24–26.

22.Вплив попереднього пластичного деформування на механічні характеристики сталі 17Г1С-У/ Є.І. Крижанівський,. В.П. Рудко, О.О.Онищук, Ю.Д Петрина //Наукові нотатки ЛДТУ.–Луцьк.–2003.–Вип.13.–С.150-159.

23.Герцог Э. Коррозия сталей в сероводородной среде. Коррозия металлов.– М.: Металлургия, 1964.–С.31-38.

24.Гоник А.А. Коррозия железа в присутствии сероводорода в двухфазной системе электролит-углеводород.– Докл. АН СССР.– 1960.–№2, т.135.–1637с.

25.Гоник А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения.–М.:Недра,1976.-189с.

26.ГОСТ 25.506-85. Расчёты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 62с.

27.Грудз В.Я., Мартинюк О.Т. Моделювання процесів змішування газів в газопроводі //Нафтова і газова промисловість.–2000.-№5.-С.51-52.

28.Грудз В.Я., Попадюк І.Й., Мартинюк О.Т. Вплив антикорозійного покриття внутрішньої поверхні на міцність трубопроводу// Розвідка та

розробка нафтових і газових родовищ.–Івано-Франківськ.–2004.–№2(11).–С.25–27.

29.Гутман Э. М. Проблема карбонатного коррозионного растрескивания (стресс-коррозии) газопроводов // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симпоз. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990. - С. 6-9.

30.Експлуатаційне окрихчення сталі магістрального нафтопроводу/ О.Т.Цирульник, Г.М.Никифорчин, О.І.Звірко, Д.Ю.Петрина//Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2004.– №2.–С.125–126.

31.Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов.– М.: Металлургия, 1976.–352с.

32.Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. - М.: Металургия,1976. - 472с.

33.Иванцов О. М. Защита трубных сталей от почвенной коррозии // Газ. пром-сть. - 1993. - № 7. -С. 27-31.

34.Иванцов О.М., Харитонов В.И. Надежность магистральных трубопроводов.– М.:Недра.–1978.–254с.

35.Иофа З.А. Механизм действия ингибиторов кислотной коррозии железа и кобальта.– Защита металлов.– 1970.–№5,т.6.–С.481.

36.Исследование склонности к стресс-коррозии различных зон сварного соединения низколегированных трубных сталей/ С. Г. Поляков, А. А. Рыбаков, С. М. Билецкий, В. А. Горбань // Транспорт и подземное хранение газа. - 1993. - № 2-4. - С. 26-29.

37.Исследование водных конденсатов газоконденсатных месторождений Краснодарского края/К.С.Заремба, М.Е.Легезин, З.П.Обухова, А.А.Кутовая //Газовая промышленность. – 1966. - №11.-С. 32-37.

38.Карпенко Г.В., Крипьякевич Р.И. Влияние водорода на структуру и свойства сталей.–М.:Металлургиздат,1962.–198с.

39.Кельнер Дж. Д. Применение спектроскопии электрохимического импеданса для оценки праймеров трубопроводных покрытий, стойких к катодному отслаиванию и коррозионному растрескиванию под

напряжением // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симп. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990.- С. 28-29.

40.Кистяковский В.А. Коррозия железа при контакте с границей двух фаз.–Труды июньской сессии АН СССР.–М.: Изд-во АН СССР, 1932.–С.37–42.

41.Кичма А.О., Коваль Р.І., Банакевич Ю.В., Винник О.Й. Оцінка корозійного стану газопроводу за результатами внутрішньотрубної діагностики// Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец.випуск №3. Проблеми корозії та проти корозійного захисту матеріалів.– 2002. Т.2.–С.802–806.

42.Крамер Г. Математические методы статистики.- М.:Мир, 1975.-246с.

43.Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. –М.: Металлургия, 1985.–217с.

44.Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій /В.І.Похмурський Р.К. Мелехов, Г. М. Круцан, В. Г. Здановський. - К.: Наук, думка, 1995. - 2б2с.

45.Коррозионное растрескивание газопроводных труб в слабокислом грунте / Т. К. Сергеева, Н. И. Волгина, М. В. Илюхина, А. С. Болотов // Газ. пром-сть. - 1995. - № 4. - С. 34-38.

46.Крижанівський Є.І., Побережний Л.Я. Кінетика деформування сталі трубопроводу при низькочастотній втомі //Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.-2001.-№1.-С.62-67.

47.Крижанівський Є.І., Побережний Л.Я. Низькочастотна корозійна втома сталі морських трубопроводів//Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. випуск №3. Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів.-2002.-т.2.-С.794-797.

48.Кузнецов В. В. Краткий анализ по отказам на трубопроводах труб большого диаметра // Повышение надежности труб большого диаметра магистральных газопроводов: Материалы конф. - Волжский, 1997. - С. 28-29.

49.Липкин Я. Н., Коростелева Т. К. К вопросу о влиянии металлургического качества труб на стойкость к стресс-коррозии // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симпоз. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990. - С. 30-31.

50.Лопатин Е. В., Мазель А Г. К вопросу стресс-коррозионного растрескивания металла труб и сварных соединений магистральных газопроводов // Материалы П-го Междунар. конгр. "Защита-95". - М., 1995. - С. 107.

51.Лосе С., Хейтц Е. Механизм эрозионной коррозии в быстротекущих жидкостях.– Коррозия и защита металлов.–1973.-№22.–С.1–3.

52.Лубенский А. П. Стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением трубных сталей в грунтах с мест прокладки магистральных газопроводов // Коррозионное растрескивание под напряжением трубных сталей. Проблемы. Решения: Материалы семинара по проблемам коррозионного растрескивания под напряжением. - Ухта, 1996. - С. 117.

53.Мазель А. Г. О стресс-коррозии газопроводов // Газ. пром-сть-1993. № 7.- С. 36-39.

54.Мартинюк О.Т. Залежність корозії заліза від концентрації водневих іонів// Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ.№35,т.5-Івано-Франківськ.-1998-С.226–232.

55.Мартинюк О.Т. Розробка технології транспорту сірководневих газів малих родовищ України. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.–05.15.13/Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу.–Івано-Франківськ, 2003.-19с.

56.Мартинюк О.Т. Термічна обробка зварних з'єднань трубопроводів// Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. - №38, том 5.- 2001.-С.69-73.

57. Марченко А.Ф. Почвенная коррозия трубопроводной стали и магистральных трубопроводов//Стр-во трубопроводов.- 1995.- №1.- С29-34.

58. Медведева М.Л. Исследование зависимости стойкости против сульфидного растрескивания и эффективности ингибиторной защиты сталей от их физико-механических свойств. Автореф. дис... на соискание канд. техн. наук. – М.: МИНХ и ГП, 1978.- 23с.

59. Методические рекомендации Государственного комитета СССР по стандартам: МР 185-86. Расчеты и испытания на прочность. Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах.– Москва. –ВНИИНМАШ, 1986.–51с.

60. Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие: в 4-х т. -Киев: Наук. думка, 1988-1990.- т.4: Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов / О.Н.Романив, С.Я.Ярема, Г.Н.Никифорчин и др.-1990.-680с.

61. Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие: в 4-х т.-Киев:Наук. думка, 1988-1990.–т.1:Основы механики разрушения материалов/В.В.Панасюк, А.Е.Андрейкив, В.З.Партон.-1988.-488с.

62. Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие: в 4-х т./ Под общей ред. Панасюка В.В.–Киев, Наукова думка, 1988.–Т.3: Характеристики кратковременной трещиностойкости материалов и методы их определения/ Ковчик С.Е., Морозов Е.М. – 436с.

63. Мікроелектрохімічна неоднорідність зварних з'єднань трубопроводів при різних видах термічної обробки/ Роп'як Л.Я., Петрина Ю.Д., Онищук О.О., Петрина Д.Ю., Налісний **М.Б.**// Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.–Івано-Франківськ.–2003.–№3(8).–С.131–136.

64. Обухова З.П., Кутовая А.А., Ханларова А.Г. Установление потерь органических кислот в конденсационных водах по площади газоконденсатных залежей на примере Березанского месторождения

Краснодарского края//Азербайджанское нефтяное хозяйство.- 1970.- №12.-С.21-25.

65. Олейник Н.В., Нго Ван Кует. Определение вязкости разрушения материалов по их механическим свойствам // Проблемы прочности. – 1976. - №1. – с.72-77.

66. Ориняк О.В. Тороп В.М. Вислобіцький П.А. Методологія оцінки залишкової міцності магістральних трубопроводів з тріщинами//Нафтова і газова промисловість. – 1998. – №1.–С.31-36.

67. Осадчук В.А., Банахевич Ю.В. Концентрація напружень у трубопроводі з поверхневою заглибиною у формі півеліпсоїда обертання// Фіз.-хім. механіка матеріалів.– 2002.- №2.–С.37–42.

68. Оценка эффекта закрытия усталостных трещин/Г.Н.Никифорчин, Б.Н.Андрусив, А.В.Вольдемаров, М.А.Куцын//Физ.-хим. механика материалов. –1982.–№5.– С.100-103.

69. Оцінка тріщиностійкості магістральних трубопроводів за критичними коефіцієнтами інтенсивності напружень/ Є.І. Крижанівський, В.П. Рудко, О.О. Онищук, Д.Ю. Петрина// Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.–Івано-Франківськ.–2003.–№1(6).–С.6–11.

70. Оцінка тріщиностійкості магістральних трубопроводів з позиції $\delta_к$ – моделі/ Є. І. Крижанівський, В.П. Рудко, О.О. Онищук, Д.Ю. Петрина //Науковий вісник ІФНТУНГ.–Івано-Франківськ.–2002.–№2(3).–С.66–73.

71. Панасюк В.В. Механика квазихрупкого разрушения материалов. Киев:Наук.думка, 1991.–416с.

72. Петрина Д.Ю., Онищук О.О. Залежність корозії зварних з'єднань трубопроводів від термічної обробки// Збірка тезисів II всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених та спеціалістів „Зварювання та суміжні технології». - Київ: ІЕЗ ім. Патона НАН України.–2003.–с.33.

/3.Петрина Д.Ю., Онищук О.О., Савчук Я.І.. Вплив низькомолекулярних карбонових кислот на вуглекислотну корозію трубних сталей// Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.–Івано-Франківськ.–2004.–№2(11).–С.28–32.

74.Петров Н. А. Контроль поляризационного потенциала катодной защиты // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симпоз. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990. - С.26-27.

75.Притула В. В. Наводороживание трубной стали и кинетика процессов стресс-коррозии подземных газопроводов // Стр-во трубопроводов.- 1994.- № 2. - С. 42-45.

76.Про причини корозійних руйнувань промислових трубопроводів/В.Ю. Чернов, В.Д. Макаренко, Є.І. Крижанівський, Л.С. Шлапак// Фіз.-хім. механіка матеріалів.– 2002.–№6.–С.93–95.

77.РД-50-260-81. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик вязкости разрушения (трещиностойкости) при статическом нагружении. М.:Изд-во стандартов,1982.-56с.

78.Розгонюк В.В. Удосконалення методики діагностування технічного стану та способів ремонту магістральних газопроводів. Автореф. дисертації канд. техн. наук:05.15.13/Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу.- Івано-Франківськ,2000.–24с.

79.Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями.–М.:Химия,1987.-223с.

80.Романив О.Н. Вязкость разрушения конструкционных сталей.-М.: Металлургия, 1979. –176с.

81.Романив О.Н., Крыськив А.С., Ткач А.Н. Исследования обратной отпускной хрупкости сталей методами механики разрушения//Физ.-хим. механика материалов.–1978.- №2.– с.41-46.

82. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов.– М.:Металлургия, 1986.–294 с.

83. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н., Андрусив Б.Н. Эффект закрытия трещин и оценка циклической трещиностойкости конструкционных сплавов//Физ.-хим. механика материалов. -1983. - №3. – С.47-61.

84. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н., Андрусив Б.Н. Влияние закрытия и геометрии усталостных трещин на структурную чувствительность припороговой усталости сталей //Физ.-хим. механика материалов. - 1984. - №1. – С.71-75.

85. Романив О.Н., Ткач А.Н., Крыськив А.С. О некоторых случаях различной структурной чувствительности вязкости разрушения и ударной вязкости// Физ.-хим. механика материалов. – 1978. - №6. – с.46-71.

86. Саакиян Л.С. Ефремов А.П., Ропяк Л.Я. Влияние нагружения на микроэлектрохимическую гетерогенность стали// Защита металлов, том XXV, №2,1989.

87. Саакиян Л.С. Ефремов А.П., Ропяк Л.Я. Влияние различных видов и условий нагружения на микроелектрохимическую неоднородность сварных соединений в синтетической морской воде// Комплексное освоений нефтегазовых ресурсов континентального шельфа СССР. Тез. докл. первой Всесоюз. конф.- М., 1986. -Ч.2. - С.133.

88. Семчук Я.М., Кривенко Г.М., Гораль Л.Т., Говдяк Р.М. Технічний та екологічний ризики при експлуатації магістральних нафтопроводів//Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ.- 2001.- №1.-С.68-70.

89. Сергеева Т. К. Металлургические концепции диагностики состояния газопроводов на участках повышеного риска стресс-коррозии // Материалы П-го Междунар. конгр. "Защита-95".- М.,1995.-С.14.

90. Сигер У. Х. Покрытия и катодная защита трубопроводов в условиях холодного климата //Тез. докл. 1-го сов.-амер. симп. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990. - С. 14-15.

91. Скубин В. К. Антикоррозионные покрытия как средство предотвращения стресс-коррозии // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симпоз. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990.- С. 20-21.

92. Слободян З.В., Никифорчин Г.М., Петрущак О.І. Корозійна тривкість трубної сталі у нафтоводних середовищах// Фіз.-хім. механіка матеріалів.– 2002.–№3.–С.93-96.

93. Стеклов О.И. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах.- М.: Машиностроение.-1976.- 200с.

94. Тиндин Л.Т. К вопросу о механизме коррозии металлов в углеведородах//Докл. АН СССР, 1950.–№2, т.71.– С.357.

95. Трощенко В.Т., Покровский В.В., Прокопенко А.В. Трещиностойкость металлов при циклическом нагружении.–Киев:Наук.думка,1987.–256с.

96. Трубопровідний транспорт газу/М.П.Ковалко, В.Я Грудз, В.Б.Михалків та ін.-Київ: Агентство з раціонального використання енергії та екології, 2002.- 600с.

97. Улиг Г. Г., Реви Р. У. Коррозия и борьба с ней. - Л.: Химия, 1986. - 280с.

98. Фесслер Р. Р. Практические аспекты коррозионного растрескивания под напряжением трубопроводов и возможные технические решения // Тез. докл. 1-го сов.-амер. симпоз. по стресс-коррозии газопроводов. - М., 1990. - С. 10-11.

99. Форд Ф. П. Коррозионное растрескивание под напряжением сплавов на основе железа в водных средах // Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов/ Пер.с англ.Под ред. К.Л.Брайента, С.К.Бенерджи. - М.:Металлургия, 1988. - С. 218-258.

100. Чабуркин В.Ф. Анализ отказов и выбор методов диагностики нефте- газопроводов // Материалы П-го Междунар. конгр. "Защита-95". - М., 1995. - С. 10.

101. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения.– М.:Наука,1974.–640с.

102. Чернов В.Ю., Макаренко В.Д. Крижанівський Є.І., Шлапак Л.С. Про причини корозійних руйнувань промислових трубопроводів//Фіз.-хім. механіка матеріалів.– 2002. №6.–С.93-95.

103. Чернов В.Ю. Науково-прикладні основи забезпечення експлуатаційної надійності промислових трубопроводів при низьких температурах. Автореф. дис... д-ра техн. наук:05.15.13/Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу.- Івано-Франківськ,2003.–32с.

104. Чертков Я.Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. – М.:–Химия,1964.–228с.

105. Чутливість електрохімічних показників до експлуатаційної деградації зварних з'єднань трубопроводів/ Д.Ю. Петрина, О.О. Онищук //Методи та прилади контролю якості.–Івано-Франківськ.–2005.–№ 13.–С.7–10.

106. Швед М.М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода.-Киев: Наук.думка, 1985.- 120с .

107. Шлапак Л.С. Оцінка технічного стану газопроводів з корозійними дефектами// Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківськ. – 1999.–№36, т.5.–С.123–128.

108. Шпарбер И.С., Шрейдер А.В. Исследование водородного разрушения стали в сероводородных электролитах//Наводораживание металлов и борьба с водородной хрупкостью.– М.:Знание, 1968.–С.101-

109. Шумайлов А.С., Гумеров А.Г., Молдаванок О.Н. Диагностика магистральных трубопроводов.- М: Недра,1982.- 251с.

110. Ясній П.В. Пластично деформовані матеріали : втома і тріщинотривкість. –Львів: Світ, 1998. – 292с.

111. Andreikiv O.Ye. Mathematical modelling of the hydrogen assistid fracture in metals//Фіз.-хім. механіка матеріалів.–1997.–№4.-С.53-64.

112. Beavers J. A.Wursfman T. K., and Parkins N. N. Some effects of surface cindition on the stress corrosion cracking of line pipe steel// Corrosion'87 (San Fran-cisko, Calif., March 9-13, 1987). - Pap. № 178; Tex.: NACE, 1987. - 17 p.

113. Bruno T. V. Susceptibility of pipeline welds to environmental cracking // Abstr.Pap. 69th AWS Annu. Meet. (Miami, Fla., Apr. 17-22, 1988). - 1988. - P.

114. Dagdale D.S.Yielding of steel sechts cortaining shits.–J.Mech. and Phys.Solids.–1960.–№2, V.8.–P.100–104/

115. Effect of hydrogenation and plastic predeformation on the crack growth resistance of structural steel./Ye. Kryzhanivskyi, D. Petryna, O. Onystchuk, V. Rudko, Yu. Petryna // Buletin stiintific, Seria C, Vol..XVII.–Baja Mare, 2003.–P.173–176.

116. Folias E.S. An axial crack in a pressurized cylindrical shell.–Int.J.Tract.Mech.–1965.–№2,V.1.–P.104–113.

117. Groysman G., Erdman N. A study of Corrosion of mild steel in mixtures of petroleum Distillates and Electrolytes//Corrosion, XII, 2000.–P.1266–1271.

118. Hocy G.R, Ramsiiigh R R, and Bowker J. T. Dependence of stress corrosion cracking of rarent, heat, affected zone, and weld metal of, HSLA line - pipe steel on potential// Corros. Monitor. Ind. Plants Using Nondestr. - TTest and Electrochem. Meth. Symp.(Montreal, May 22-24, 1984). - Philadelphia, Pa, 1986. - P. 386-403.

119. Kim C. D. And Wilde B. E. A review of the constant strain-rate stress corrosioncracking test // Stress corrosion cracking -the slow strain

- rate technique.ASTM STP 665.- Philadelphia: ASTM, 1979. - P. 97-112.

120. Krasovsky, A.Y., Dolgiy, A.A., Torop V.M. Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation.Proc."Charpy Centary Conference", Poitiers. –2001,Vol.1. –P.489–495.

121. Mao X., LiuX., and Revie R. W. Pitting corrosion of pipeline steel in dilute bicarbonate solution with chloride ions // Corrosion. - 1994. - 50, № 9. - P. 651-657.

122. Mendosa A. J. .arid Sykes J. M. The effect of low frequency cyclicstress on initiation of stress corrosion cracking in X60 line, pipe steel in carbonate solution// Corros. Sci.-1983.- 23, № 6. - P. 547-558.

23. Merrick R. D. Refinery experiences with crocking in wet H_2S environments// Corrosion'87 (San Fran-cisko, Calif., March 9-13, 1987). - Pap. № 178; Tex.: NACE, 1987. - 13 p.

124. Oriani R.A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steel//Ber.Bausenges.Phys.Che.–1972.–№8.–P.818–857.

125. NACE standart TM-01-77. Testing of metals for resistence to sulfide stress cracking at ambient temperatures// Materials Perfomance. - 1977. - №9. - P.1-8.

126. Nykyforchyn H., Slobodyan D., Petrushchak O., Łunarska E. Rola wodoru w korosyjnym niszczenu wewnetrznych powierzchni rurociagu naftowego.–Ochrona przed korozja.–2002,Wydanie specialne.– S. 445-449.

127. Nykyforchyn H. M., Student O. Z. and Loniuk B. P. Sensitivity of fatigue crack growth in a reactor steel to thermo-mechanical ageing in hydrogen environment // Proc. Symp. Fatigue under Thermal and Mechanical Loading: Mechanisms, Mechanics and Modelling , The Netherlands, 1995. - Petten: Kluwer Academic Pablishers, 1996. - P.215-220.

128. Payer J. H., Berry W. E., and Parkins R. N. Application of slow strain – rate technique to stress: corrosion cracking of pipeline steels //

Stress corrosion cracking -the slow strain - rate technique. ASTM STP 665.- Philadelphia: ASTM, 1979. - P. 222-234.

129. Paris P., Erdogan F. A critical analysis of crack propagation lows//Trans. ASME. J.Basic End.–1963.–85, №4.– P.528–534.

130. Paris P.C. The fracture mechanics approach to fatigue//Fatigue.– An interdisciplinary Approach.–Syracuse(N.Y.):Syracuse Univ. Press, 1964.– P.107–132.

131. Parkins R. N., Blanchard Jr., and Delanty B. C. Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure in contact with solution of neutral pH // Corrosion. - 1994. - 50, № 5. - P. 394-408.

132. Parkins R. N. Predictive approaches to stress-corrosion cracking failure // Corros. Sci. - 1980. — 20,№2.-P. 147-166.

133. Peten N.I., Stables E. Delayed fracture of metals under static load//Nature.–1952.-163.–P.842–843.

134. PilkeyA. K., Lambert S. B., and Plumtree A. Stress corrosion cracking of X-60 pipe line steel in a carbonate-bicarbonate solution // Corrosion. - 1995. - 51, № 2. - P. 91-96.

135. Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encounted phases. Inorganic.- Philadelphia, 1974.

136. Ritchie R.O., Suresh S. Some considerations on fatigue crack closure at near-threshold stress intensities due to fracture surface morphology//Metal.Trans.–1982.–13A.–№5.–P.937-940.

137. Schafer H., Bottary H., and Lamble Y. Pipe life spile in Europe // Number

causes and severity. Pipe Line Eng. - 1986. – 65. - P. 47, 48, 50.

138. Stress corrosion cracking of carbon steel in carbonate solutions / J. M. Sutcliffe, R. R. Fessler, W. K. Boyd, and R. N. Parkins // Corrosion. - 1972. - 28, №8. - P. 313-320.

139. Suresh S., Zamiski G.F., Ritchie R.O. Oxide-induced crack closure: an explanation for near threshold corrosion fatigue crack growth behavior// Metal.Trans.–1981.–12A.–№8.–P.1435-1443.

140. Szklarska-Smialowska Z, XiaX., and RebakR. B. Stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions // Corrosion. - 1995. - 50, № 5. - P. 334-338.

141. Warren F. R. Statistical predictions of corrosion failures // Materials Performance. -1990.- 29, № 6.- P. 40-44.

142. Yamera S. Ya. Test method for determination of crack growth rate and crack extension resistance under cyclic loading. – Lviv: Karpenko Physico-Mechanical Institute, 1994.–79p.

143. Zapfe C.A., Sims G. Hydrogen embrittlement in engineering materials, internal stress and defects in stiil//Trans.ASME.–1941.–145.–P.225–259.

ДОДАТОК

„ЗАТ[illegible]ДЖУЮ”

Головний інженер Б[illegible]родчанського

виробничого Управ[illegible]ння підземного

зберігання газу

_____ [illegible].Костів

“___” _____ __2004 р.

ДОВІДКА

Про впровадження результатів дисертаційної роботи [illegible]О. Онищук „Оцінка технічного стану нафтогазопроводів при внутрішньотр[illegible]ій корозії”

Наукові результати досліджень впливу сірководн[illegible], а також вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот [illegible]а внутрішню корозію трубопроводів використовуються в лабораторії хімічн[illegible] аналізу газу з метою попередження корозійно-механічних пошкодже[illegible] обладнання підземного зберігання газу.

Зокрема, на їх основі здійснюється прогнозування [illegible]ії робочого середовища на характеристики міцності, пластичності та [illegible]овговічності матеріалів обладнання.

Запропоновані в роботі практичні рекомендації дозволяю[illegible] здійснювати оцінку допустимої глибини тріщини на внутрішніх поверхня[illegible]рубопроводів залежно від планового терміну їх експлуатації та чинн[illegible]ків робочого середовища із урахуванням можливої наявності в ньому нер[illegible]аментованих шкідливих домішок.

Завідувач лабораторії
хімічного аналізу газу [illegible].В.Потравич